

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Departamento de Metalurgia

ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE  $\text{Na}_2\text{O}$  NA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE PÓ  
FLUXANTE SEM FLÚOR REALIZADO POR *SINGLE HOT THERMOCOUPLE TECHNIQUE*

Matheus Neugebauer Motta

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. -Ing Antônio Cezar Faria Vilela (UFRGS);

Co-orientador: Professor Dr. -Ing Olena Volkova (TU BAF);

Co-orientador: Professor Dr. -Ing Jeferson Leandro Klug (UFC)

Porto Alegre,

2020

### CIP - Catalogação na Publicação

Motta, Matheus Neugebauer  
ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE Na<sub>2</sub>O NA CINÉTICA DE  
CRISTALIZAÇÃO DE PÓ FLUXANTE SEM FLÚOR REALIZADO POR  
SINGLE HOT THERMOCOUPLE TECHNIQUE / Matheus Neugebauer  
Motta. -- 2020.

70 f.

Orientador: Antônio Cezar Faria Vilela.

Coorientadores: Jeferson Leandro Klug, Olena  
Volkova.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de  
Engenharia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Porto  
Alegre, BR-RS, 2020.

1. Pós fluxantes. 2. Pós fluxantes sem flúor. 3.  
Cinética. 4. Cristalização. 5. Aços peritéticos. I.  
Cezar Faria Vilela, Antônio, orient. II. Klug,  
Jeferson Leandro, coorient. III. Volkova, Olena,  
coorient. IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados  
fornecidos pelo(a) autor(a).

Dedico esse trabalho à minha mãe, Marcia, ao meu pai,  
Paulo, minha irmã, Juliana e minha tia, Deizi, e  
todos os meus amigos que me apoiaram nessa  
caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Vilela pelos ensinamentos, apoio e disposição em me orientar no desenvolvimento deste trabalho. Ao meu co-orientador professor Jeferson quem me apoiou e me orientou desde o início deste trabalho e também dessa relação Alemanha/Rio Grande do Sul/Ceará que formamos. À minha co-orientadora Professora Olena Volkova pela orientação, disposição e toda a recepção que me ofereceu na Alemanha.

Ao professor Nestor pela oportunidade que me deu de vir para Alemanha e desenvolver as atividades na TU BAF, assim como a oportunidade que me abriu portas na minha vida.

À toda equipe técnica do *Institut für Eisen- und Stahltechnologie* (IEST) da TU BAF que me ajudou, auxiliou, orientou e me deu oportunidades para a realização deste trabalho. Ao Dmitry Chebykin pela paciência e pelos ensinamentos.

À professora Célia pelos ensinamentos, oportunidades e também pelo apoio em minhas decisões e força ao longo dos anos de estudo na UFRGS.

À equipe da GERDAU Aços Especiais Charqueadas, apesar da minha passagem ter sido curta, agradeço imensamente pelos ensinamentos recebidos durante esse tempo e também pelas amizades feitas lá dentro, em especial a equipe EPP, onde me acolheram, me desenvolveram e me deram a chance de crescer como pessoa e profissional.

À minha família, meus pais, Marcia e Paulo, minha irmã, Juliana, e minha tia, Deizi, pela paciência, pelo suporte, pelo auxílio e pela companhia ao longo desses anos, e por nunca deixarem eu desistir. Obrigado em especial à minha irmã, que independente das situações se manteve firme ao meu lado e me ajudou a seguir até aqui.

Aos meus amigos, dentro e fora da UFRGS, aqueles que sempre me apoiaram em momentos difíceis e também que celebraram os momentos de vitórias ao longo desses anos. Obrigado pela força e o suporte para não desistir, vocês foram parte crucial para finalização desta etapa.

Obrigado a todas as pessoas que me ajudaram ao meu desenvolvimento como pessoa e profissional, e também os que me apoiaram em momentos de tempestades, que me ensinaram a ver esses momentos de maneiras mais leves, e também os que aproveitaram comigo os momentos de calma.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	IV
SUMÁRIO .....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT .....	XI
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>14</b>
2.1 LINGOTAMENTO CONTÍNUO (LC) .....	14
2.2 AÇOS PERITÉTICOS.....	15
2.3 PÓS FLUXANTES.....	18
2.4 PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR ( <i>F-FREE</i> ) .....	22
2.4.1 Influência de óxidos em pós fluxantes sem flúor .....	25
2.4.2 Cristalização de pós fluxantes sem flúor e morfologia.....	27
2.4.3 Efeito de Na <sub>2</sub> O em pós fluxantes sem flúor .....	29
2.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES.....	29
2.5.1 Cristalização a partir de escória líquida.....	31
2.5.2 Cristalização a partir de vidro (devitrificação) .....	32
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>34</b>
3.1 MATÉRIA PRIMA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM ESTADO VÍTREO 34	
3.2 <i>SINGLE HOT THERMOCOUPLE TECHNIQUE</i> (SHTT) .....	35
3.2.1 Confecção de termopares.....	38
3.2.2 Procedimento para construção dos diagramas TTT e CCT .....	39
3.3 ANÁLISE QUÍMICA .....	40
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .....	41
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>43</b>
4.1 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X (XRF).....	43
4.2 RESULTADOS DA ESCÓRIA SINTÉTICA CS_11N .....	44
4.2.1 Construção dos diagramas TTT e CCT .....	44
4.2.2 Análise da amostra resfriada na taxa de 30°C/min por MEV/EDS .....	46
4.3 RESULTADOS DA ESCÓRIA CS_9N.....	47
4.3.1 Construção dos diagramas TTT e CCT .....	47

4.3.2	Análise da amostra resfriada na taxa de 30°C/min por MEV/EDS .....	51
4.4	RESULTADOS DA ESCÓRIA CS_7N .....	51
4.4.1	Construção dos diagramas TTT e CCT .....	52
4.4.2	Análise da amostra resfriada na taxa de 30°C/min por MEV/EDS .....	55
<b>5.</b>	<b>DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>62</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>63</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>64</b>
<b>ANEXO A.....</b>		<b>68</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Esquema simplificado do processo de lingotamento contínuo. Fonte: THOMAS, 2001 .....	14
Figura 2. 2 - Diagrama de fase FeC, mostrando em destaque a transformação peritética Fonte: CALLISTER, 2014. (Adaptado pelo autor em 28/10/2020) .....	16
Figura 2. 3 - Defeitos internos mais frequentes encontrados em aços produzidos por LC. Fonte: MOURÃO, 2017 .....	17
Figura 2. 4- Depolimerização de escória devido a ação de network breakers. Fonte: ELAHIPANAH, 2012.....	19
Figura 2. 5 – Representação esquemática do molde durante o lingotamento. Fonte: KROMHOUT, 2011 .....	21
Figura 2. 6 – Representação esquemática da resistência térmica das diversas camadas e distribuição da temperatura entre o molde e o aço solidificado. Fonte: MILLS, 2014. ....	21
Figura 2. 7 - Diagrama ternário CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> . Fonte: ALLIBERT, 1995 .....	24
Figura 2. 8 - Diagrama TTT com escórias de diferentes percentuais de Na <sub>2</sub> O em comparação com uma escória percentual. Cores: Verde – 0% de Na <sub>2</sub> O; Roxo – 3%Na <sub>2</sub> O; Vermelho-1%Na <sub>2</sub> O; Verde-4%Na <sub>2</sub> O e Azul-2%Na <sub>2</sub> O. Fonte: KLUG, 2012.....	25
Figura 2. 9 - Esquema para exemplificar a taxa de cristalização com diferença de basicidade. Fonte: SEO et al., 2014 (Adaptado pelo autor em 02/10/2020) .....	30
Figura 2. 10 - Diagrama esquemático representando o mecanismo de cristalização: (a) após infiltração do pó fluxante, (b) após um tempo de aquecimento do filme de escória. Fonte: GAO et al., 2015. (Adaptado pelo autor em 03/10/2020) .....	30
Figura 2. 11 – Representação esquemática da taxa de nucleação e crescimento. Fonte: SEO et al., 2014. (Adaptado pelo autor em 03/10/2020) .....	31
Figura 2. 12 – Esquema atômico da estrutura em estado cristalino (esquerda) e material vítreo (direita). Fonte: PETERSON, 2017 .....	32
Figura 3. 1 – Diagrama esquemático do procedimento do trabalho realizado. Fonte: AUTOR, 2020 .....	34
Figura 3. 2 - Esquema do ciclo térmico para produção das escórias sintéticas. Fonte: AUTOR, 2020. ....	35
Figura 3. 3 – Ilustração de (a) Single Hot Thermocouple Technique e (b) Double Hot Thermocouple Technique. Fonte: KLUG, 2012 (Adaptado pelo autor em 03/10/2020).....	36
Figura 3. 4 - Equipamento SHTT na TU BAF. Fonte: AUTOR, 2020. ....	37
Figura 3. 5 – Esquema do set-up do equipamento utilizado no presente trabalho. Fonte: KLUG, 2012. (Adaptado pelo autor em 03/10/2020).....	37
Figura 3. 6 – Aparato utilizado para auxílio da soldagem de termopares. Fonte: KLUG, 2012. ....	38
Figura 3. 7- Imagens do processo de soldagem dos termopares. (a) início da união e (b) termopar soldado. Fonte: AUTOR, 2020. ....	38

Figura 3. 8 - Esquema dos ciclos térmicos aplicados. (a) TTT – medidas isotérmicas; (b) CCT – diferentes taxas de resfriamento. Fonte: AUTOR, 2020. ....	39
Figura 3. 9 – Exemplo do processo de visualização do fenômeno de cristalização. Fonte: AUTOR, 2020.....	40
Figura 3. 10 - Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Fonte: AUTOR, 2020. ....	41
Figura 3. 11 - Exemplo da amostra visualizada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
Figura 4. 1 - Diagrama TTT da escória CS_11N. Fonte: AUTOR, 2020 .....	44
Figura 4. 2 - Diagrama CCT da amostra CS_11N. Fonte: AUTOR, 2020.....	45
Figura 4. 3 - Imagem obtida por MEV e respectiva espectroscopia da escória CS_11N resfriada na taxa de 30°C/min até a formação do primeiro cristal e assim aplicada uma taxa de 5000°C/min; .....	47
Figura 4. 4 - Diagrama TTT da escória CS_9N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	48
Figura 4. 5 - Diagrama CCT da escória CS_9N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	50
Figura 4. 6 - Imagem obtida por MEV e respectiva espectroscopia da escória CS_11N resfriada na taxa de 30°C/min até a formação do primeiro cristal e assim aplicada uma taxa de 5000°C/min; .....	51
Figura 4. 7 - Diagrama TTT da escória CS_7N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	52
Figura 4. 8 - Diagrama CCT da escória CS_7N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	54
Figura 4. 9 - Imagem obtida por MEV e respectiva espectroscopia da escória CS_7N resfriada na taxa de 30°C/min até a formação do primeiro cristal e assim aplicada uma taxa de 5000°C/min;.....	55
Figura 5. 1 - Diagrama TTT com todas as escórias (CS_11N, CS_9N e CS_7N). Fonte: AUTOR, 2020.....	57
Figura 5. 2- Diagrama CCT com todas as escórias (CS_11N, CS_9N e CS_7N). Fonte: AUTOR, 2020.....	58
Figura 5. 3-Energia de ativação (Ea) do cristal Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> em função cristalização cristalinidade relativa. Fonte: SHU et al, 2020. ....	61
Figura A. 1 - Resultados de MEV e respectivas espectroscopias da escória CS_11N resultado do ensaio CCT com taxa de 30°C/min; .....	68
Figura A. 2 - Resultados de MEV e respectivas espectroscopias da escória CS_9N resultado do ensaio CCT com taxa de 30°C/min; .....	69
Figura A. 3 - Resultados de MEV e respectivas espectroscopias da escória CS_7N resultado do ensaio CCT com taxa de 30°C/min; .....	70



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Classificação de óxidos. Fonte: MILLS, 2014 .....	19
Tabela 2. 2 – Tabela com resumo dos efeitos dos óxidos nas propriedades das escórias. ....	26
Tabela 2. 3 - Listagem de alguns cristais já observadas em estudos passados e reportados na literatura. Fonte: PETERSON, 2017. ....	28
Tabela 4. 1 - Composição química objetivada. Fonte: SHU et al., 2020 .....	43
Tabela 4. 2 - Resultado da análise química. Fonte: AUTOR, 2020. ....	43
Tabela 4. 3 - Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento escolhida da escória CS_11N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	45
Tabela 4. 4 - Processo de cristalização da escória CS_11N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	46
Tabela 4. 5 - Resultado da faixa de temperatura e morfologia encontrada da escória CS_9N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	49
Tabela 4. 6 - Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento escolhida da escória CS_9N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	50
Tabela 4. 7 - Processo de cristalização da escória CS_9N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	51
Tabela 4. 8 - Resultado da faixa de temperatura e morfologia encontrada da escória CS_7N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	53
Tabela 4. 9 - Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento escolhida da escória CS_7N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	54
Tabela 4. 10 - Processo de cristalização da escória CS_7N. Fonte: AUTOR, 2020. ....	55

## RESUMO

Pós fluxantes comerciais geralmente possuem fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) em sua composição, este gerará importantes funções para estes fluxos, porém também gerará desvantagens para o meio ambiente e saúde. Devido as características negativas deste componente, a demanda por desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor (*F-Free*) vem aumentando, com a ideia de tornar estes menos agressivos à saúde e com uma abordagem *eco-friendly*. Ao fazer essa substituição, o óxido substituto que irá desempenhar estas funções necessitará de características tecnológicas, relacionadas à viscosidade, temperaturas características (*liquidus*, cristalização) e comportamento de cristalização, similares aos pós comerciais com flúor. Este trabalho tem como objetivo o estudo da influência de  $\text{Na}_2\text{O}$  em escória sintéticas sem flúor ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) na cinética de cristalização, visto que este fenômeno e a cinética deste são de extrema importância para aços peritéticos. O foco deste estudo foi a investigação do tempo de incubação, morfologia dos cristais ao longo das temperaturas e determinação da temperatura de cristalização de 3 diferentes escórias sintéticas sem flúor com variações de 7,80%, 9,65% e 11,45% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , com o uso da técnica *Single Hot Thermocouple Technique* (SHTT). Foi construído diagramas *Time-Temperature-Transformation* (TTT) e *Continuous-Cooling-Temperature* (CCT) para a investigação do efeito de  $\text{Na}_2\text{O}$  e comparação com a literatura já existente. Os testes realizados encontraram, que quanto maior o percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$  em escórias sintéticas sem flúor, menor será o tempo de incubação, reduzindo na ordem de segundos, já para a temperatura de cristalização, essa irá aumentar conforme o percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dessa maneira foi observado nesse trabalho que a escória de 11,45% apresenta menores tempos de incubação e maiores temperaturas de cristalização, seguido pela escória de 9,65% e finalizando com a escória de 7,80% de  $\text{Na}_2\text{O}$  que apresentou maiores tempos de incubação e menores temperaturas de cristalização.

**Palavras-chave:** pós fluxantes, pós fluxantes sem flúor, cinética, cristalização, aços peritéticos.

## ABSTRACT

Commercial mould fluxes usually have in their composition calcium fluoride ( $\text{CaF}_2$ ), this one would provide important functions for these fluxes. However, it would also result in disadvantages for the environment and health. Due to these harmful features of this compound, the demanding for developing new mould fluxes without fluorine (F-Free) has been increasing, in order to become less aggressive for the health and with an eco-friendly approach. Making this change, the substitute oxide that will perform these functions, might have technological features, related to viscosity, characteristics temperatures (liquidus, crystallization) and crystallization behaviour, similar to those, which contains fluorine. This work aims to study the influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  in synthetic slags without fluorine ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) in crystallization kinetics, since this phenomenon and kinetics of this system is important for peritectic steels. The main goal of this study was the investigation of the incubation time, crystal morphology, along the temperatures, and determination of crystallization temperature from 3 different synthetic slags without fluorine with variation of 7,80%, 9,65% and 11,45% of  $\text{Na}_2\text{O}$ , using Single Hot Thermocouple Technique (SHTT). It was built Time-Temperature-Transformation (TTT) and Continuous-Cooling-Temperature (CCT) diagrams to investigate the  $\text{Na}_2\text{O}$  variation behaviour and compare with existing literature. The tests performed found that the higher the percentage of  $\text{Na}_2\text{O}$  in these synthetic slags, the shorter the incubation time would be, reducing in order of seconds, for the crystallization temperature this would increase as the percentage of  $\text{Na}_2\text{O}$  increases. Therefore, it was found in this work that the slag of 11,45% has shorter incubation times and higher crystallization temperatures, followed by the slag of 9,65% and ending with the slag of 7,80%  $\text{Na}_2\text{O}$ , which presented longer times of incubation and lower crystallization temperatures.

**Key words:** mold fluxes, mold fluxes F-Free, kinetics, crystallization, peritectic steels.

## 1. INTRODUÇÃO

Pós fluxantes apresentam grande importância e necessitam de um bom desempenho durante o lingotamento contínuo de aços. Estes tem diversas funções no processo, dentre essas, duas são mais importantes que são a lubrificação, que irá prevenir o agarramento do aço ao molde, e também o controle horizontal da transferência de calor, sendo que essas duas tem uma relação fortemente dependente do comportamento da cristalização destes pós. Além dessas, estes são responsáveis por outras funções como por exemplo a proteção do aço líquido contra a oxidação, absorção de inclusões e isolante térmico.

A maioria destes pós comerciais contem fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), este componente irá gerar diversas mudanças significativas nas propriedades dos pós, como a redução da temperatura *liquidus*, redução da viscosidade, melhora nas propriedades lubrificantes entre o aço solidificado e o molde e também a formação da cuspidina ( $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ), esta que é muito importante devido ao controle da transferência de calor durante o lingotamento. Porém, pós que contem flúor apresentam algumas desvantagens para o meio ambiente e para a saúde, além de causar a corrosão do maquinário do lingotamento contínuo, devido a formação de ácido fluorídrico. Por esse ponto de vista a eliminação do flúor nas composições químicas se torna uma grande demanda para a indústria (SHU *et al.*, 2020).

Para aços peritéticos (0,09 – 0,16%C em peso) a redução do controle horizontal da transferência de calor se torna um importante parâmetro. A fração cristalina na escória sólida ao longo do molde deve ser alta suficiente para evitar trincas longitudinais durante o lingotamento, isso pode ocorrer devido a incompatibilidade de 4% nos coeficientes de contração térmica do aço para as fases  $\delta$  e  $\gamma$ . Embora o mecanismo de transferência de calor ainda não tenha sido determinado, existem duas ideias propostas, sendo elas: (i) a radiação do fluxo de calor reduz devido ao espalhamento no limite entre camada cristalina e líquida durante a cristalização a partir da escória líquida e (ii) o fluxo total de calor pode ser diminuído pela grande resistência térmica entre o gap de ar formado por causa da contração da camada de escória já solidificada, que ocorre devido a cristalização a partir vidro. Ao fazer uma comparação com os dois tipos de cristalização, do líquido ou do vidro, a primeira dessas propostas é a mais importante, porque esta será mais rápida (SHU *et al.*, 2020).

Alguns testes com pós fluxantes sem flúor já tem sido feito em escala industrial, Wen, 2007, já propôs a seguinte composição para pós a base de  $\text{TiO}_2$  sem flúor para aços peritéticos:

basicidade 0,95 – 1,15,  $\text{TiO}_2$  4,0 – 7,0 % em peso,  $\text{Na}_2\text{O}$  5,0 – 8,0% em peso,  $\text{LiO}_2$  1,0 – 2,0 % em peso,  $\text{MnO}$  3,0 – 5,0% em peso e  $\text{B}_2\text{O}_3$  4,0 – 8,0% em peso. Foi analisado que os parâmetros tecnológicos do laboratório eram como o fluxo de molde tradicional, com flúor. Além disso, este fluxo desempenhava o controle da transferência de calor efetivamente, devido à rápida precipitação da prevoskita ( $\text{CaO.TiO}_2$ ), que substituiu a cuspidina, e além disso apresentou uma maior qualidade superficial (WANG *et al.*, 2015). Para o desenvolvimento de pós fluxantes sem flúor, deve se ter a ideia de que os parâmetros técnicos devem ser similares ao que estamos tentando substituir e sempre levar em conta também o custo dos materiais.

O desenvolvimento desses fluxos sem ou com baixo teor de flúor vem sendo um campo de pesquisa de muito interesse, tendo um foco maior em aços de baixo ou ultrabaixo carbono (LI *et al.*, 2012), isso ocorre devido a necessidade de estudo da cinética destes pós para a indústria siderúrgica, visto que ainda não há uma solução clara para estes aços. A problemática de pós para esses é a necessidade de uma alta cinética de precipitação, por esse motivo que ainda há dificuldades para substituição do flúor, visto que este elemento irá desempenhar um papel fundamental para a transferência de calor.

Autores como Nakada e Nagata (NAKADA, 2006), sugerem uma maior investigação no efeito de  $\text{Na}_2\text{O}$ , como substituto, em pós fluxantes a base de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ . A sugestão desses autores foi seguida por outro trabalho e que com este foi encontrado que a adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  apresenta uma boa lubrificação devido a temperatura *liquidus* e viscosidade similares ao pós convencionais e uma redução drástica do tempo de incubação para formação de cristais, na ordem de segundos, essa observação foi determinada pela construção dos diagramas *Time-Temperature-Transformation* (TTT) e *Continuous-Cooling-Transformation* (CCT) por *Single Hot Thermocouple Technique* (SHTT), foram estudadas 5 amostras com a seguinte variação de composição química: basicidade 0,6 – 0,8,  $\text{TiO}_2$  15,2-18,1% em peso e  $\text{Na}_2\text{O}$  0,0-7,1% em peso (KLUG, 2012).

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo do efeito do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  na cinética de cristalização de pós fluxantes sem flúor, realizado através de três composições químicas com variações do percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$  (7,80%, 9,65% e 11,45% em peso), usando o equipamento SHTT. Já como objetivos específicos tem-se a análise da morfologia de cristais, construção de diagramas TTT e CCT e avaliação dos parâmetros tecnológicos dos pós sem flúor propostos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 LINGOTAMENTO CONTÍNUO (LC)

Com a tentativa de aumentar a produtividade em indústrias siderúrgicas, diversas inovações e equipamentos foram testados, alguns pesquisadores, engenheiros e autores começaram com a ideia da solidificação contínua dos metais, lingotamento contínuo. Essa ideia começou com G.E. Sellers (1840), J. Laing (1843) e Henry Bessemer (1846), porém esses autores conseguiram aplicar essas ideias apenas em não ferrosos, como por exemplo em Chumbo (Pb). A aplicação desta técnica para os aços enfrentava um problema causado pela perda de calor e a baixa condutividade térmica deste (MOURÃO, 2007).

Em 1887, R.M. Daelen propôs a ideia de vaziar o aço líquido em um molde vertical ou horizontal resfriado com água e com a ajuda de alguns rolos para ocorrer o desprendimento, porém o grande problema era o agarramento da casca solidificada na superfície do molde, ocorrendo diversos problemas, como por exemplo *break-out*. Então em 1993, Siegfried Junghans patenteou a ideia de um sistema de oscilação do molde, o que evitaria o problema do agarramento da casca solidificada, e assim o método de lingotamento contínuo foi difundido pelas indústrias siderúrgicas pelo mundo (MOURÃO, 2007).

O atual processo de lingotamento contínuo é explicado na Figura 2.1, os principais maquinários deste são: panela siderúrgica, distribuidor, molde de cobre resfriado com água, válvula submersa, sistema de resfriamento com rolos e oxi-corte (KROMHOUT, 2011).

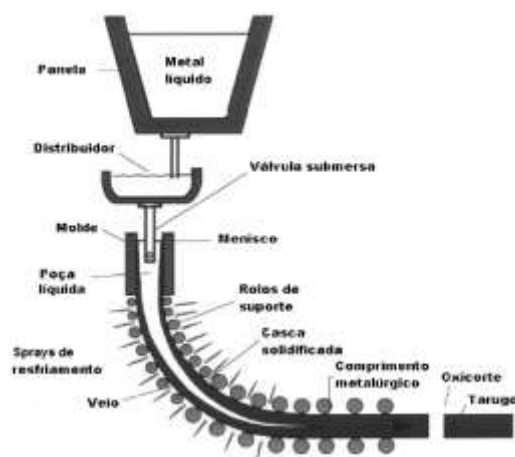


Figura 2. 1 - Esquema simplificado do processo de lingotamento contínuo. Fonte: THOMAS, 2001

O processo ocorre através do vazamento controlado do aço líquido da panela siderúrgica para o distribuidor, onde é feita a distribuição do aço líquido no(s) molde(s) disposto na parte inferior do distribuidor. Após esse vazamento, ocorre a abertura da válvula submersa, que se situa dentro do molde de cobre que é resfriado pela água, após a abertura, o aço líquido é vazado no molde, onde entra em contato com pó fluxante, que será responsável pela lubrificação dentro do molde e outras funções que serão explicadas posteriormente (LOUHENKIKPI, 2014). A primeira solidificação ocorre na interface entre metal/molde e a espessura da casca solidificada aumenta progressivamente conforme o metal é extraído do molde. Na saída deste a espessura deve ser grossa suficiente para suportar a pressão ferrostática. Abaixo do molde o aço solidificado é resfriado por sprays de resfriamento, com água. O resfriamento no molde é chamado de resfriamento primário e com sprays é chamado de secundário. No final deste maquinário há o oxicorte, que irá fazer o corte do aço solidificado no tamanho especificado, e assim poderá seguir para as próximas etapas produtivas do processo dentro da usina. (LOUHENKIKPI, 2014)

O lingotamento contínuo apresenta diversas vantagens dentro do mercado mundial siderúrgico, entre essas vantagens são apresentadas o aumento da produtividade, maior qualidade superficial dos produtos lingotados, maior controle do processo e redução de etapas posteriores no processo produtivo.

## 2.2 AÇOS PERITÉTICOS

Aços com percentual de carbono entre 0,09% e 0,53% em massa são chamados de aços peritéticos devido a solidificação que ocorre a partir da reação peritética. Esta é caracterizada pela reação da ferrita delta com o líquido gerando austenita, ocorre na temperatura de 1493°C. Esse grupo de aços que possuem essa reação podem ser divididos em dois subgrupos, sendo o primeiro aços com teor de carbono entre 0,09 e 0,17% conhecidos por hipoperitéticos, que após a reação peritética formarão ferrita delta e austenita, e o segundo com teor de carbono entre 0,17 e 0,53% conhecidos por hipoperitéticos e resultarão em uma fase líquida e austenita. (DE OLIVEIRA, 2009). A solidificação e microestrutura final destes irá variar conforme este percentual de carbono. Durante a solidificação dos aços, ocorre diversas transformações de fases como por exemplo a reação peritética, através de uma reação  $L + \text{ferrita-}\delta \rightarrow \text{austenita-}\gamma$ , e também da reação eutetóide,  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ .

A reação peritética ocorre nos estágios iniciais da solidificação destes aços. No momento que ocorre a redução da temperatura, partindo do líquido, este entra na região onde tem duas fases presentes, ferrita- $\delta$  e líquido (TURKDOGAN, 1996), durante o crescimento da fase sólida o metal líquido remanescente fica enriquecido de carbono devido à baixa solubilidade do carbono na fase  $\delta$  (KARLINSKI, 2007). Na temperatura de 1499°C ocorre a reação peritética, nesta, a fase  $\delta$  contém 0,10%C e reage com o líquido remanescente com 0,52%C e assim formam a fase  $\gamma$ , com 0,17%C (TURKDOGAN, 1996). Como a fase  $\gamma$  apresenta um percentual de carbono entre a fase  $\delta$  (=0,09% em massa) e o líquido (=0,52% em massa), esta irá crescer com maior velocidade, onde o metal líquido e a fase  $\delta$  estão em contato, ao redor desta ( $\delta$ ), ocorrendo o consumo simultâneo de ambos (TIADEN, 1999).

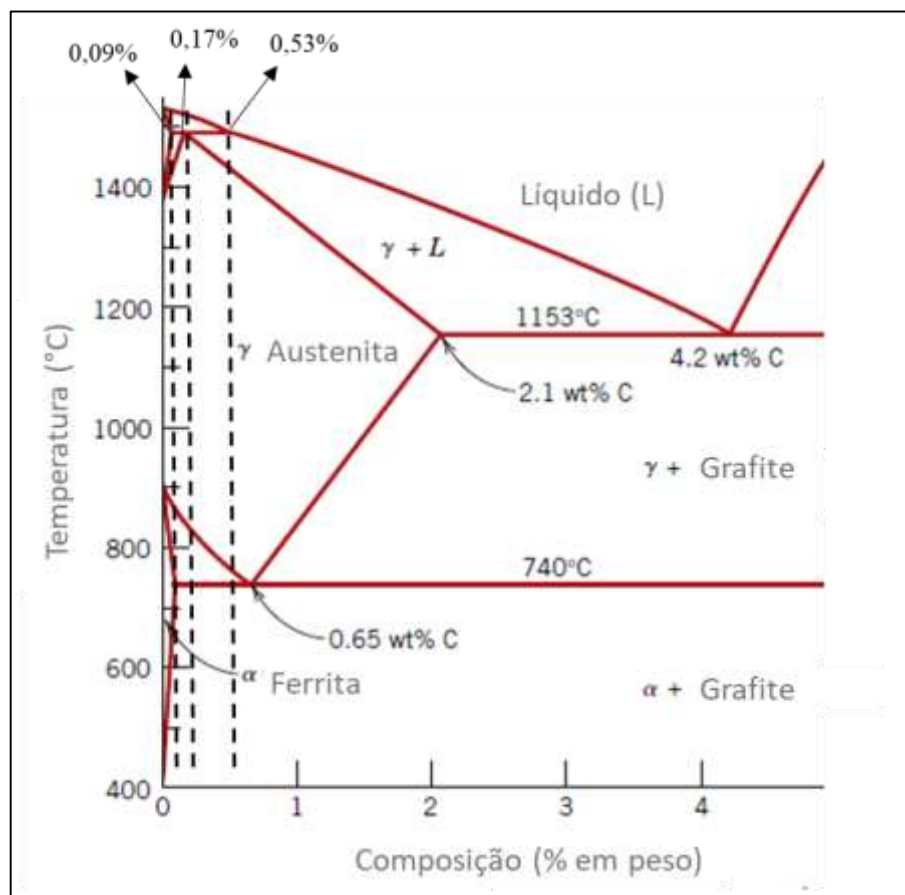


Figura 2. 2 - Diagrama de fase FeC, mostrando em destaque a transformação peritética Fonte: CALLISTER, 2014. (Adaptado pelo autor em 28/10/2020)

A fase  $\delta$  apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, já a fase  $\gamma$  uma estrutura cristalina de cúbica de face centrada, ocorrendo uma diferença de espaçamento interatômico. Ao ocorrer esta transformação, irá gerar uma incompatibilidade de 4,0% dos coeficientes de contração térmica, o que irá gerar a formação de um gap entre a casca de aço



solidificada e o molde (TURKDOGAN, 1996). A consequência desta contração térmica irá gerar algumas complicações em relação ao controle da transferência de calor no processo, menor espessura de camada solidificada (KROMHOUT, 2011). E relacionando com a qualidade superficial destes aços, analisou-se que devido a esse gap formado pode ocorrer a formação de rugosidades, que são pontos de concentradores de tensões e que irá proporcionar uma maior tendência para formação de a trincas superficiais longitudinais e piores qualidades superficiais em aços peritéticos (HENRIQUE *et al.*, 2012) quando em comparação à aços com maiores percentuais de carbono.

- Trincas longitudinais superficiais

Durante o lingotamento podem ocorrer diversos defeitos no produto lingotado que podem gerar o sucateamento deste, quando impossibilitados de serem retratados. Estes defeitos podem ser relacionados desde a qualidade superficial, trincas longitudinais e poros, até defeitos no interior do produto, como segregação e trincas internas.

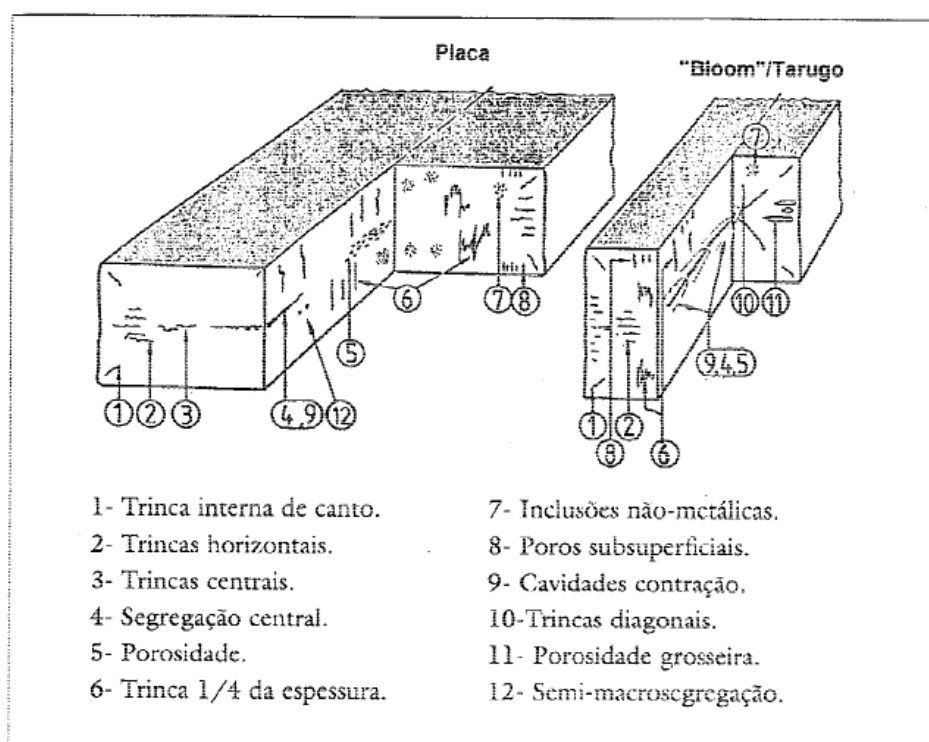


Figura 2. 3 - Defeitos internos mais frequentes encontrados em aços produzidos por LC. Fonte: MOURÃO, 2017.

Trincas longitudinais superficiais é um tipo de defeito grave que pode ocorrer em todos os tipos de aço, porém este geralmente é mais comum e toma uma maior importância em aços de baixo ou ultrabaixo conteúdo de carbono (ELAHIPANAH, 2012). O mecanismo de

formação deste geralmente ocorre nos primeiros momentos do lingotamento contínuo e a principal causa destes defeitos é a extração irregular de calor no molde (HENRIQUE, 2012).

A redução da extração de calor devido ao gap, irá gerar o reaquecimento da casca solidificada e isso fará com que a espessura dessa reduza em comparação com as suas extremidades. Assim irá ocorrer o aumento do tamanho do grão austenítico, sendo mais grosseiro, o que irá provocar uma redução da resistência mecânica neste local e deixará a região mais susceptível a ocorrência de trincas (HENRIQUE, 2012). Outro fator que pode proporcionar o cenário para essas trincas é uma velocidade de lingotamento muito alta, assim a camada solidificada terá uma menor espessura, devido ao menor tempo para solidificação, que irá ser empurrada mais facilmente pela pressão ferrostática interna, propiciando a formação de trincas (COSTA *et al.*, 2016).

Os principais fatores que devem ser analisados para reduzir o efeito do fluxo de calor são: (i) velocidade de lingotamento e (ii) tipo de fluxante, (COSTA *et al.*, 2016) sendo o tipo de fluxante um dos principais parâmetros a ser analisados, devido ao seu comportamento no processo. A principal maneira para evitar esse problema é o uso de um fluxante no qual apresente uma grande resistência para transferência de calor (COSTA, 2019). Isso gerará uma transferência de calor mais lenta e também mais homogênea ao longo da casca solidificada, assim reduzindo a probabilidade de ocorrência de trincas longitudinais (KROMHOUT, 2011).

### 2.3 PÓS FLUXANTES

Pós fluxantes são escórias sintéticas usadas no lingotamento contínuo, no molde, durante a etapa de vazamento do aço líquido para o molde. Estes são constantemente adicionados para desempenhar diversas funções durante o processo de lingotamento de aços, sendo algumas destas de grande importância e responsáveis por um bom desempenho e qualidade final do produto. Estas são: (i) proteger o aço de oxidação, (ii) fornece isolamento térmico para proteger a superfície do aço contra o *freezing*, (iii) lubrificação do aço solidificado dentro do molde, (iv) promover uma ótima transferência de calor horizontal e (v) absorção de inclusões do aço (MILLS, 2014).

Geralmente essa escória sintética é formada por  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$ , ou seja, cálcio aluminossilicatos com a adição de fundentes e estes podem ter características como formadores de cadeias ou quebradores, alguns exemplos:

Tabela 2. 1 - Classificação de óxidos. Fonte: MILLS, 2014

Tipo de óxido	Óxidos
Formadores de cadeia ( <i>Networks formers</i> )	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Quebradores de cadeia ( <i>Networks breakers</i> )	CaO, MgO
Fundentes	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O, CaF <sub>2</sub> , FeO, MnO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Outros	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>

Também uma maneira de distinguir os tipos e ações de cada tipo de óxido, pode ser através da Figura 2.4, de um lado mostra uma cadeia de silicatos com uma estrutura mais espaçada, quebrada, como CaO, a ação de óxidos que atuam como depolimerizantes, assim como do outro mostra cadeia de silicatos formadas, como por exemplo SiO<sub>2</sub>, polimerizante, na direita.

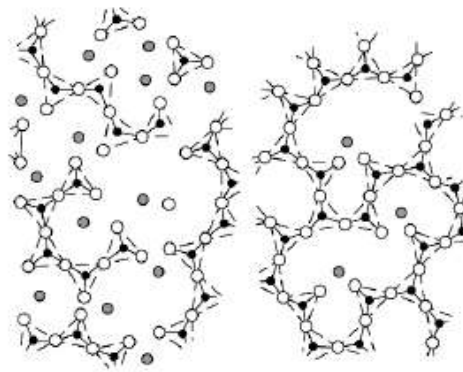


Figura 2. 4- Depolimerização de escória devido a ação de network breakers. Fonte: ELAHIPANAH, 2012.

Segundo Mills (2015), o bom desempenho destes pós, como na lubrificação do aço solidificado e o controle da transferência de calor horizontal, será obtido quando estes atenderem as características necessárias e típicas destes, como: consumo do pó ( $Q_s$ ), viscosidade ( $\eta$ ), temperatura de solidificação ou *break temperature* ( $T_{br}$ ) e fração cristalina ( $f_{crys}$ ) no filme de escória formado entre o molde e o aço solidificado. Uma maneira de reduzir problemas como a ocorrência de trincas longitudinais e *breakout*, é a otimização das características desses pós, ou seja, atenderem as características necessárias para determinado aço. Com o uso do fluxante correto, que gerará as características necessárias para determinada classificação, irá criar uma camada fina e uniforme entre a casca solidificada e o molde que irá controlar a transferência de calor horizontal (SRIDHAR *et al.*, 2000).

Algumas dessas características, e outras de grande importância, podem ser descritas e definidas da seguinte maneira:

- Basicidade: de maneira geral, é a relação entre a concentração dos óxidos básicos, que fornecem íons de oxigênio, e a concentração de óxidos ácidos, que absorvem íons de oxigênio;
- Viscosidade ( $\eta$ ): definida como a medida da resistência ao fluxo presente pelo líquido quando submetido à uma força externa (PINHEIRO, 1994), característica de grande importância para o processo;
- Temperatura de solidificação ou *break temperature* ( $T_{br}$ ): esta temperatura é determinada quando há ocorrência do primeiro sólido na escória, mudando seu comportamento, aumentará sua viscosidade consideravelmente (SRIDHAR *et al.*, 2000)
- Temperatura *liquidus*: temperatura quando ocorre completa fusão do material, onde este irá ter a presença de uma única fase;
- Temperatura de cristalização ( $T_c$ ): temperatura em que ocorre a presença do primeiro cristal;
- Fração cristalina: é o percentual de sólidos, cristais, formados durante o resfriamento.

Na Figura 2.5, mostra onde os pós fluxantes estão situados durante o processo. Estes são adicionados sob o menisco do aço líquido dentro do molde, quando em contato com o aço líquido, o pó formará uma camada superior ao aço, que terá como função de prevenir a oxidação e promover a lubrificação, e terá 3 camadas com diferentes propriedades e características, sendo: (i) camada de pó, (ii) camada de pó sinterizado e (iii) camada de pó fundido, no estado líquido (MILLS, 2014). Devido essa camada formada e pela fusão que ela sofre, ocorre a penetração desta no gap formado entre a casca solidificada e o molde, este resfriado com água, devido a contração do aço. Após ocorrer essa penetração sabe-se que este irá solidificar devido ao gradiente de temperatura entre o molde e o aço solidificado (PINHEIRO, 1994). Devido esse gradiente térmico, essa escória líquida provavelmente formará uma camada vítrea, por causa da alta taxa de resfriamento, porém quando tiver uma taxa de resfriamento moderada – dependendo de cada pós fluxante -, formará cristais, o que será benéfico ao processo (MILLS, 2014). Essa camada fina de escória se movimentará juntamente com o aço solidificado, ajudando com a lubrificação, sabe-se que com o tempo esta camada que é vítrea irá cristalizar parcialmente, dessa maneira sabe-se que a resistência térmica entre o molde e aço solidificado, Figura 2.6, será dependente e controlada pela espessura dessa camada de escória sólida, assim como a natureza destes cristais formados (MILLS, 2005).

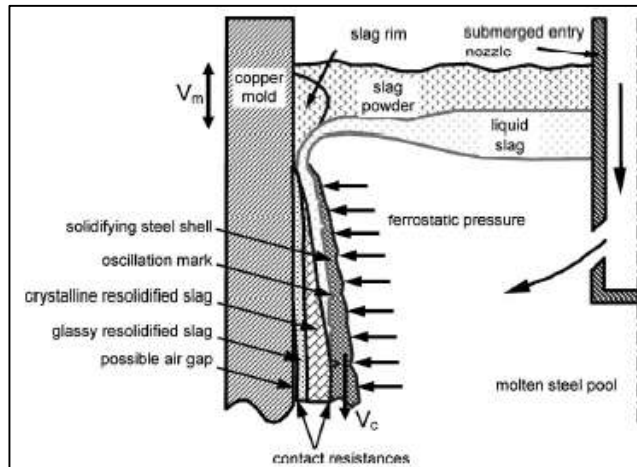


Figura 2. 5 – Representação esquemática do molde durante o lingotamento. Fonte: KROMHOUT, 2011

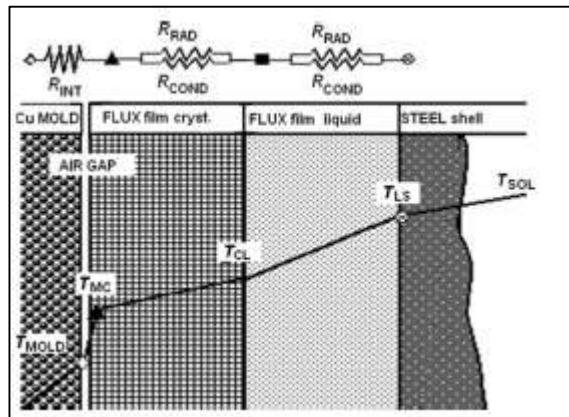


Figura 2. 6 – Representação esquemática da resistência térmica das diversas camadas e distribuição da temperatura entre o molde e o aço solidificado. Fonte: MILLS, 2014.

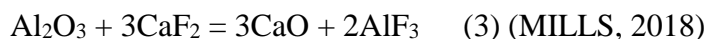
Os pós fluxantes comerciais mais utilizados contêm fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) em sua composição química, este irá produzir diversas vantagens para o processo, como a redução da tensão superficial, viscosidade, taxa de fusão (FOX *et al.*, 2005), a depolimerização da cadeia de silicatos e também um fator de grande importância que é a cristalização da cuspidina, o que será o grande atrativo deste componente, por causa da sua grande importância para um melhor controle horizontal da transferência de calor.

Porém, este quando em temperaturas acima de  $626^\circ\text{C}$  poderá reagir com alguns óxidos e com água, e desse maneira criará um ambiente perigoso e agressivo, tanto para a saúde como também para o maquinário. Isso ocorre devido a emissão de fluorita, estas podem causar: (i) a acidificação da água de resfriamento, (ii) corrosão do maquinário e (iii) um ambiente agressivo para a saúde (MILLS, 2015).

Quando em contato com o aço líquido esta é fundida e gera as características específicas para cada condição específica de lingotamento (COSTA *et al.*, 2019). A produção de escórias sintéticas traz benefícios diante o melhor controle da composição química destas (MILLS, 2014). Devido a boa performance e qualidade desses pós, estes se tornaram um papel crucial dentro do lingotamento contínuo e grandes desenvolvimentos tecnológicos nessa área.

#### 2.4 PÓS FLUXANTES SEM FLÚOR (*F-FREE*)

Com o intuito de extinguir ou reduzir ambientes agressivos e danosos, como também ter uma abordagem mais *eco-friendly* na indústria, diversos estudos da possibilidade de redução, extinção ou substituição do flúor em pós fluxantes vem aumentando. Como mostra nas reações 1, 2, 3 e 4, o flúor quando presente nestes pós pode apresentar diversos pontos negativos para o processo e também para a saúde dos trabalhadores, isso ocorre devido a sua instabilidade desta e formação HF, que podem ser emitidos e assim causando diversos danos ao maquinário como também para a saúde e meio ambiente (MILLS, 2018).



Diversos autores ao redor do mundo vem pesquisando alternativas para a substituição deste componente nestes fluxos. Essa nova geração de pós sem flúor são conhecidos por pós fluxantes *F-Free*, devido a extinção de fluoreto. Sabe-se que o uso deste, fluoreto, traz diversos benefícios para o processo, dessa maneira, sua substituição torna-se um pouco complexa para ocorrer, já que o substituto deve atender todas as características e vantagens que o fluoreto de cálcio oferece, porém o grande fator que complica essa substituição é a importante performance da cuspidina dentro do processo.

Alguns estudos já vem comprovando que alguns óxidos substitutos possuem características e vantagens similares ao fluoreto, como por exemplo  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (KLUG, 2012). Alguns destes como o  $\text{LiO}_2$  tem um bom desempenho em pós fluxantes, porém acaba

sendo inviável devido ao seu alto custo, dessa maneira traz o olhar para alguns óxidos que desempenham uma boa performance e com o custo mais baixo, como o  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Uma das primeiras abordagens para a substituição do fluoreto, foi com o uso do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Nesta abordagem feita por Wen em 2007, foi usado como componente majoritário junto com  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$ , usando esse sistema ternário,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ , (CST), como base, fazendo adições de outros óxidos como fundentes. Estudos provam que o uso do  $\text{TiO}_2$  irá provocar a cristalização da perovskita ( $\text{CaO.TiO}_2$ ), este cristal possui um alto ponto de fusão e também foi observada a sua rápida precipitação, o que é um dos pontos requisitados para a substituição da cuspidina. Apesar dessa vantagem, ainda há alguns problemas em relação a essa substituição, devido a afinidade termodinâmica deste com carbono e nitrogênio, formando compostos,  $\text{Ti(C,N)}$ , que possuem baixa solubilidade e que podem ocorrer problemas durante o lingotamento. (MILLS, 2014)

Um estudo feito com o uso de titânio em pós fluxantes sem flúor, foi encontrado que:

- A fase titanita (CST) ocorre rapidamente;
- Esta fase não aumenta a viscosidade e nem a temperatura de fusão;
- A precipitação desta em altas temperaturas se apresenta com uma tendência menor do que a precipitação da cuspidina, em pós convencionais;
- Outra conclusão e de grande valia, é que a adição de  $\text{Na}_2\text{O}$  irá reduzir o tempo para cristalização, tempo de incubação, igualmente ao comportamento da cuspidina (MILLS, 2018).

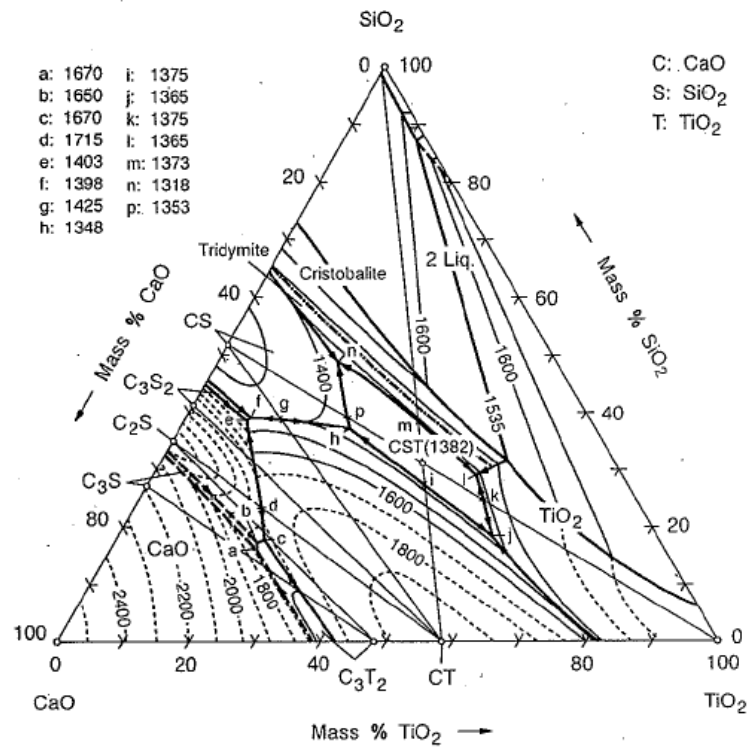


Figura 2. 7 - Diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Fonte: ALLIBERT, 1995

A Figura 2.8 apresentada, mostra a diferença entre o fluxo industrial em um diagrama *Time-Temperature-Transformation* (TTT), que normalmente é usado, em comparação com pós a base CST com variação na composição de Na<sub>2</sub>O.



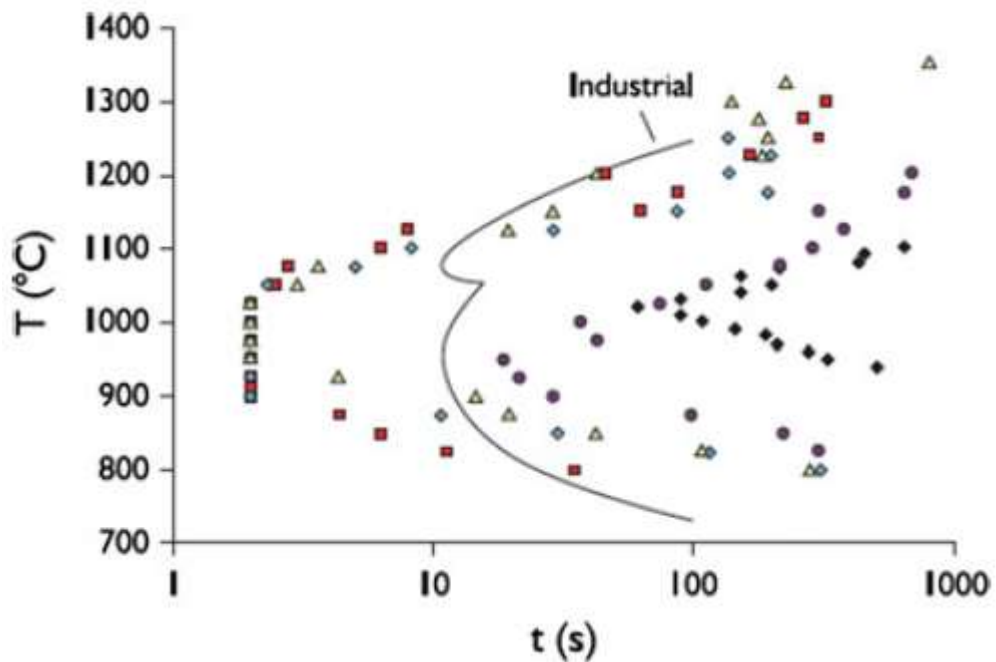


Figura 2. 8 - Diagrama TTT com escórias de diferentes percentuais de  $\text{Na}_2\text{O}$  em comparação com uma escória percentual. Cores: Verde – 0% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; Roxo – 3%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; Vermelho-1%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; Verde-4%  $\text{Na}_2\text{O}$  e Azul-2%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Fonte: KLUG, 2012.

#### 2.4.1 Influência de óxidos em pós fluxantes sem flúor

Diante dessas substituições que são feitas e modificações na basicidade, que uma das maneiras de ser calculada é mostrada pela Equação 5, sabe-se que o uso de cada óxido irá provocar mudanças significativas no comportamento dos pós, podendo aumentar ou reduzir a viscosidade, redução da temperatura de fusão e principalmente aumentar ou reduzir a tendência de cristalização. Devido esses comportamentos, o estudo, análise e a influência de cada um destes dentro do pó fluxante ganha grande importância.

$$B_2 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \quad (5)$$

Sabe-se que diferentes óxidos terão comportamentos variados como componente em pós fluxantes. Como um exemplo inicial, pode se usar o  $\text{TiO}_2$ , este pode modificar a escória de diversas maneiras, dependendo do seu número de oxidação: (i) quando  $\text{Ti}^{4+}$ , este irá ser incorporado na cadeia polimerizada de  $\text{SiO}_2$ , atuará como formador de cadeia, (ii) também pode atuar como quebrador de cadeia, quando seu número de oxidação é de 5- e (iii) formando cadeias estruturais de  $\text{TiO}_2$  (MILLS, 2015).

A basicidade é um dos fatores que irá determinar diversos parâmetros desses fluxos, além disso, a basicidade trata-se da relação entre óxidos, então estes serão responsáveis pelo comportamento destes. Além disso, a basicidade é relacionada diretamente com o processo de cristalização dos pós fluxantes. Sabe-se que o aumento da basicidade, aumento do percentual de CaO, irá gerar uma maior tendência de cristalização assim como a redução de polimerização e aumento da viscosidade. Também é comprovado que o aumento desta aumenta a habilidade deste de cristalização (SEO *et al.*, 2014).

Ainda sobre a basicidade é sabido que existe uma relação entre a basicidade e o tamanho de cristais formados, quanto maior a basicidade, maior o tamanho destes (SEO *et al.*, 2015). Quando estudado em pós com presença de flúor, foi encontrado que a morfologia dos cristais formados também tem variação com a basicidade, baixa basicidade, cristais em forma de dendritas, já com basicidade maior, cristais facetados (SEO *et al.*, 2014).

Na Tabela 2.2, apresenta resumidamente os efeitos e comportamento de cada óxido:

Tabela 2. 2 – Tabela com resumo dos efeitos dos óxidos nas propriedades das escórias.

Óxido	T <sub>br</sub> (MILLS,2014)	Efeito na viscosidade (KOMHOUT,2011)	Efeito na cristalização (PETERSON, 2017)	Tipo de óxido (MILLS,2014)
SiO <sub>2</sub>	-	+	-	Formador de cadeia
CaO	+	-	+	Quebrador de cadeia
TiO <sub>2</sub>		+/-	Incerto	Depende
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	+	Depende	Formador de cadeia
Na <sub>2</sub> O	+	-	+	Quebrador de cadeia
MgO	- (MILLS, 2004)	-	+	Quebrador de cadeia
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	- (MILLS, 2004)	-	Depende
LiO <sub>2</sub>	-	-	+	Quebrador de cadeia

+: Aumenta; -: Diminui;

Como mostra na Tabela 2.2, cada óxido pode agir e gerar diferentes comportamento durante o processo. Óxidos classificados como depende, significa que seu comportamento irá variar conforme os outros componentes e também pelo seu número de coordenação ou oxidação.

#### 2.4.2 Cristalização de pós fluxantes e morfologia

A importância da fração cristalina no filme de escória formado tem como uma das funções ocorrer o controle de transferência de calor, assim isso levou um grande foco nos estudos sobre cristalização nestes pós (MILLS, 2005). TTT e CCT são curvas típicas que dão respostas e informações necessárias para o estudo destes pós, assim como também é sabido a função e a necessidade de estudo do primeiro cristal formado nestes (SHU, 2020).

As substituições e combinações feitas nestes fluxos tem como objetivo a obtenção de cristais com desempenho equivalente ou até melhor que a cuspidina. Ao ocorrer a infiltração da escória no gap entre o aço solidificado e o molde, parte dessa será solidificado, estado amorfo ou cristalino, e outra parte será líquida e isto irá depender das características deste, como por exemplo a  $T_{br}$  (KROMHOUT, 2011). A lubrificação e o controle da transferência de calor estão diretamente relacionados a cristalização deste, como o cristal formado e sua morfologia também. (SEO *et al.*, 2015)

Em pós fluxantes sem flúor, sabe-se que a basicidade tem grande influência na cristalização, com o aumento desta, ocorre o aumento da tendência de cristalização assim como na temperatura de cristalização. Isso ocorre devido a tendência do CaO de fazer a quebra das cadeias tridimensionais de silicatos, resultando assim numa redução da resistência da mobilidade iônica, sendo mais fácil assim ocorrer a cristalização (ZHANG *et al.*, 2011). O principal obstáculo para o desenvolvimento destes, é a substituição de um cristal com as mesmas e até melhores propriedades da cuspidina, também irá ocorrer com a variação da composição química, novos e diferentes cristais serão formados e a características destes devem ser estudadas.

A adição ou mudança do conteúdo de certos componentes químicos vão modificar a dinâmica de cristalização destes, favorecendo ou não, assim como também a taxa de resfriamento e também o tempo de incubação, que é o tempo necessário para formação do primeiro cristal. Sabe-se que quanto maior a taxa de resfriamento, menor a temperatura de cristalização, isso ocorre porque a nucleação e crescimento de cristais são funções da

viscosidade e superresfriamento. Assim que a viscosidade aumenta com o aumento do superresfriamento, será necessário uma energia maior para cristalização, fazendo assim com que a temperatura de cristalização diminua (GAO *et al.*, 2015), por isso que escórias com baixa viscosidade tem maior tendência para formação de cristais, maior mobilidade atômica. (WEN, 2008) Dessa maneira, também ocorre a taxa crítica de resfriamento, que será a taxa em que não terá tempo e energia para ocorrer a formação de cristais, formando assim um líquido super-resfriado, com estrutura vítrea e amorfa.

Entre diversos cristais que podem se formar, na Tabela 2.3, mostra alguns destes que já são conhecidos.

Tabela 2. 3 - Listagem de alguns cristais já observadas em estudos passados e reportados na literatura. Fonte: PETERSON, 2017.

<b>Cristais</b>	<b>Fórmula</b>
Cuspidine	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$
Nepheline	$\text{NaAlSiO}_4$
Combeite	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$
Gehlenite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
Melilite	$(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{++})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$
Akermanite	$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$
Sodium Silicate	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$
Pseudo-wollastonite	$\text{CaSiO}_3$
Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Wollastonite	$\beta\text{-CaSiO}_3$
Perovskite	$\text{CaTiO}_3$

Segundo Li, 2012, através de seus estudos de cristalização de pós fluxantes, conseguiu determinar a morfologia destes cristais, como também há mudança destes com a variação da temperatura. Em alta temperatura ( $>1350^\circ\text{C}$ ) foi observado cristais equiaxiais esféricos, em temperaturas entre  $\sim 1350^\circ\text{C}$  e  $1250^\circ\text{C}$  cristais com morfologia dendrítica, reduzindo a temperatura até a faixa entre  $1250^\circ\text{C}$  e  $1175^\circ\text{C}$ , observou-se cristais de morfologia equiaxiais e colunares, já em temperaturas menores que  $1175^\circ\text{C}$ , cristais de morfologia colunar.

### 2.4.3 Efeito de Na<sub>2</sub>O em pós fluxantes sem flúor

Como pode ser observado na Tabela 2.2, o óxido de sódio tem efeitos positivos em pós fluxantes sem flúor, além de ter um grande atrativo diante do seu custo em comparação com outros.

Sabe-se que este óxido tem características fundentes, ou seja, irá desempenhar o papel de reduzir a temperatura de fusão do fluxo e isso resultará numa menor viscosidade, menor tempo de incubação – facilitando assim a cristalização – e também irá absorção de inclusões (KLUG, 2012), menor tensão superficial, irá agir como quebrador de cadeias de silicatos (SEO *et. al*, 2015).

Já na cristalização, percebe-se que o sódio faz parte de cristais como o silicato de sódio, melilita, nefelita, combeita, também já foi comprovado que ao aumentar o conteúdo deste componente em torno de 20% da composição geral, o cristal com maior tendência de formação é a nefelita.

## 2.5 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE PÓS FLUXANTES

O estudo da cinética de cristalização desses fluxantes, em geral deve-se levar em conta as propriedades destes, porém o fator que irá determinar esse comportamento será o ciclo térmico que este irá sofrer (SEO *et al.*, 2015).

Já foi estudado que a cristalização destes podem ocorrer de duas maneiras, sendo a primeira a partir da escória líquida, devido a taxa de resfriamento, e a outra através da devitrificação, esta ocorre quando há uma taxa muito alta de resfriamento e esta escória se solidifica numa estrutura vítrea, porém devido o tempo e temperatura, esta poderá cristalizar posteriormente.

Seo *et al.*, 2014, estudou a influência da basicidade na cinética de cristalização, neste estudo foi comprovado que escórias com uma basicidade menor que 1, maior conteúdo de sílica, terá maior tendência para formar camada vítrea, isso ocorre devido ao poder do silicato de polimerização, dificultando a mobilidade iônica e aumentando o tempo para ocorrer a cristalização, já quando ocorrer basicidade maior que 1, maior conteúdo de CaO, maior tendência de cristalização, por causa do seu poder depolimerização.

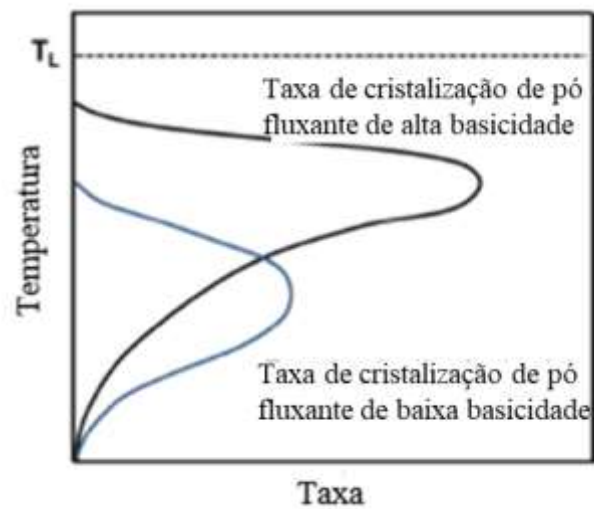


Figura 2. 9 - Esquema para exemplificar a taxa de cristalização com diferença de basicidade. Fonte: SEO *et al.*, 2014 (Adaptado pelo autor em 02/10/2020)

Dependendo da taxa de resfriamento e o gradiente de temperatura entre o molde e o aço solidificado, poderá ocorrer a formação de duas camadas diferentes, sendo uma vítrea e a outra cristalina. Geralmente a primeira camada cristalina formada situa-se do lado do molde e já a camada cristalina no lado onde possui o aço líquido (PINHEIRO, 1994).

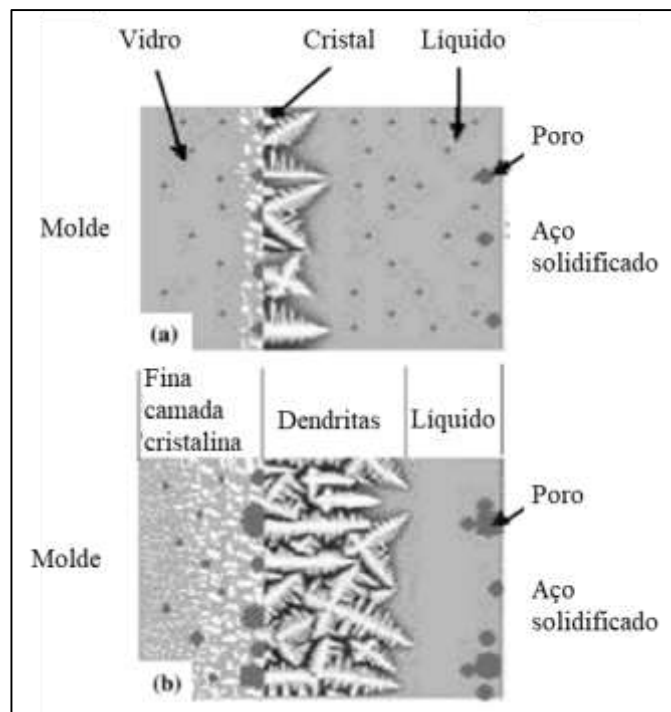


Figura 2. 10 - Diagrama esquemático representando o mecanismo de cristalização: (a) após infiltração do pó fluxante, (b) após um tempo de aquecimento do filme de escória. Fonte: GAO *et al.*, 2015. (Adaptado pelo autor em 03/10/2020)

A camada sólida de escória formada, principalmente a cristalina, terá a tendência de espalhar a radiação de calor e dessa maneira reduzir significativamente a transferência de calor por convecção e radiação, afetando a transferência de calor horizontal. Segundo Gao, 2015, deve-se ter um bom controle dessa camada para assim evitar trincas longitudinais, assim como também melhorar a qualidade superficial do produto final.

### 2.5.1 Cristalização a partir de escória líquida

Quando ocorre o resfriamento da escória líquida, abaixo da  $T_L$ , poderá ocorrer o crescimento de cristais ou não. Para ocorrer a cristalização desta, ocorre a dependência de dois mecanismos que ocorrem simultaneamente, como mostra na Figura 2.11, sendo estes a nucleação e o crescimento de cristais.

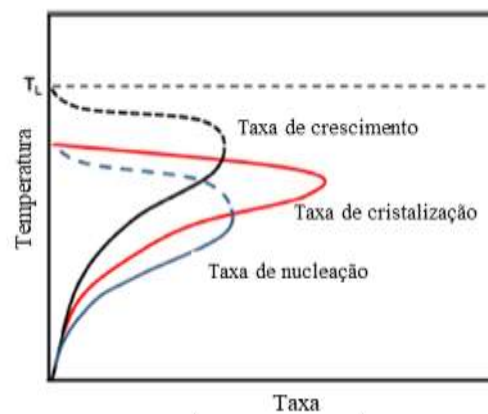


Figura 2. 11 – Representação esquemática da taxa de nucleação e crescimento. Fonte: SEO *et al.*, 2014.  
(Adaptado pelo autor em 03/10/2020)

Esses dois mecanismos são funções da termodinâmica e da cinética, quando ocorrer altas taxas de resfriamento, necessitará de um tempo maior ocorrer a nucleação e posteriormente o crescimento de cristais, ocorrendo cristais menores com o aumento da taxa de resfriamento. Devido a necessidade de um tempo maior para ocorrer esta nucleação, com o aumento da taxa de resfriamento será observado um aumento da taxa de nucleação e assim um decréscimo da temperatura de cristalização. (SEO *et al.*, 2015)

- Taxa de nucleação: é a taxa em que ocorre o surgimento espontâneo de novos corpos ou embriões ao longo do líquido, devido ao resfriamento da escória líquida, esta pode ocorrer de maneira homogênea ou heterogênea, sendo a

energia necessária para segunda menor que em relação a primeira (PETERSON, 2017);

- Taxa de crescimento: de maneira geral é a taxa em que novas moléculas ou átomos são incorporados ao corpo ou embrião já formado, com tamanho crítico alcançado, este processo é favorecido em altas temperaturas (PETERSON, 2017).

Sabe-se que a nucleação é promovida pelo superresfriamento, quanto maior este maior será a taxa de nucleação, enquanto que a taxa de crescimento é beneficiada em altas temperaturas, maior temperatura, maiores cristais. Enquanto que em maiores superresfriamento, maior quantidade de cristais porém em tamanhos menores (MILLS, 2018).

#### 2.5.2 Cristalização a partir de vidro (devitrificação)

Quando a camada de escória líquida é resfriada abaixo da temperatura *liquidus* a uma taxa muito alta, esta irá formar uma camada com uma estrutura amorfa, não haverá tempo para ocorrer os mecanismos de nucleação e crescimento de cristais.

Essa estrutura vítrea pode permanecer desta maneira por longos períodos de tempo devido a sua alta viscosidade e assim impedindo o processo de rearranjo estrutural requerido para a nucleação e crescimento de cristais (KLUG, 2012). Na Figura 2.12, pode-se analisar a ilustração de uma estrutura cristalina e uma vítrea, e percebe-se que a vítrea não há uma organização estrutural.

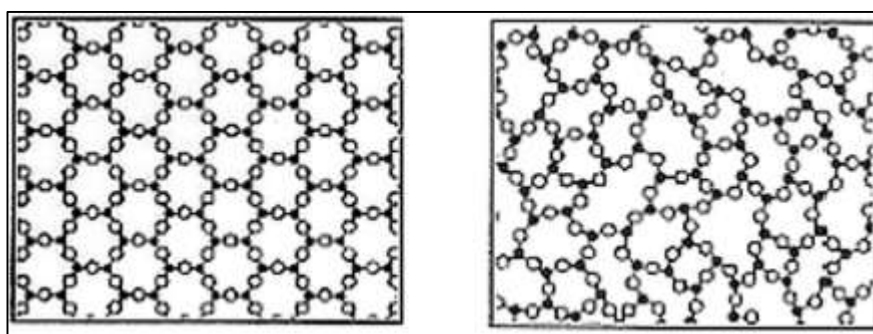


Figura 2. 12 – Esquema atômico da estrutura em estado cristalino (esquerda) e material vítrea (direita). Fonte: PETERSON, 2017

Como pode ser visto na Figura 2.10, a camada de escória entre o molde e o aço líquido apresentará 3 camadas e uma dessas é a camada vítrea. Esta camada vítrea sofrerá gradientes



térmicos ao longo do tempo, sofrendo assim novos ciclos térmicos. Estes ciclos térmicos fornecerão condições para esta alcançar a temperatura vítrea de transição, ocorrendo assim o rearranjo molecular desta camada e assim a cristalização (GAO, 2015), a partir da camada vítrea.

### 3. METODOLOGIA

O procedimento experimental deste trabalho tem como objetivo o estudo da influência do óxido de sódio em pós fluxantes sem flúor. Dessa maneira, o estudo é feito através da construção dos diagramas TTT, CCT e análise da morfologia de cristais de 3 diferentes fluxos sem flúor, com variação no percentual de óxido de sódio.

De maneira esquemática, o passo a passo desse trabalho é mostrado no diagrama, Figura 3.1:

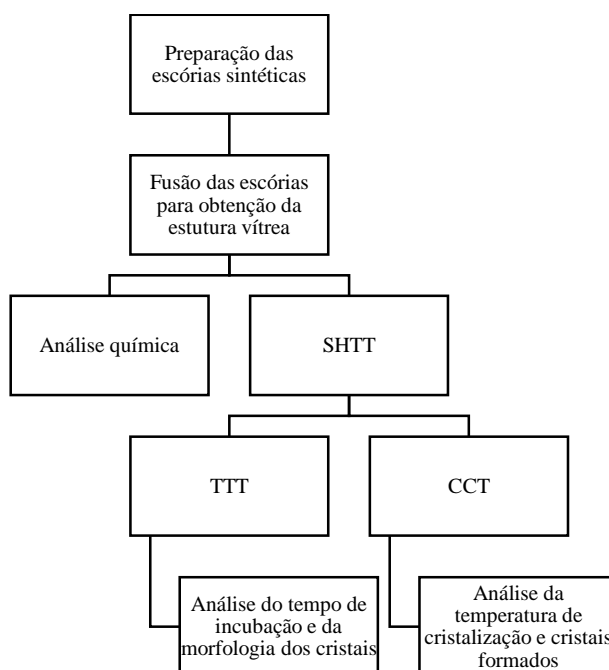


Figura 3. 1 – Diagrama esquemático do procedimento do trabalho realizado. Fonte: AUTOR, 2020

#### 3.1 MATÉRIA PRIMA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM ESTADO VÍTREO

A produção das escórias sintéticas foram feitas com os seguintes reagentes: CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (fonte para Na<sub>2</sub>O), TiO<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (fonte para B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Após a mistura e homogeneização destes, em pó, foi feita a fusão, amostras CS\_9N e CS\_7N em forno de indução e amostra CS\_11N em forno elétrico, todas em cadinho de platina.

A amostra CS\_11N foi realizada em forno elétrico pois houve problemas com o forno de indução, ao fazer a mesma amostra, ocorreu uma danificação do refratário. Dessa maneira, ocorreu a mudança da atmosfera ocasionando assim destruição do cadinho de platina, por causa disso, foi refeita amostra com outro cadinho de platina, porém em outro forno.

Foi feito o aquecimento dos reagentes, exceto  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , até  $1200^\circ\text{C}$  onde então foi adicionado  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , seguindo o ciclo de aquecimento até  $1350^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura foi feita a homogeneização da escória sintética, no estado líquido, e então após 10 minutos foi feito o vazamento desta em um molde de cobre.

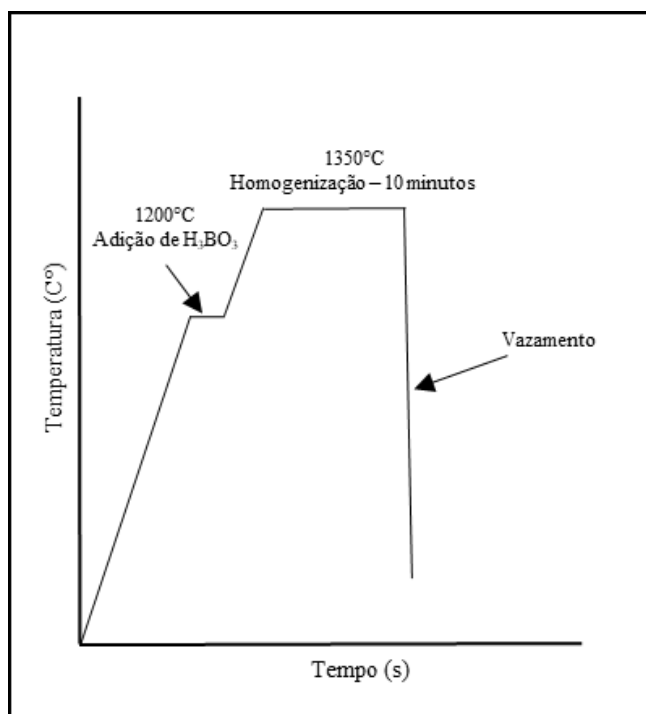


Figura 3. 2 - Esquema do ciclo térmico para produção das escórias sintéticas. Fonte: AUTOR, 2020.

Antes do vazamento no molde, foi feita a retirada de amostra com o uso de um bastão de cobre, este foi mergulhado no banho líquido e retirado rapidamente em contato com o ar, gerando assim uma alta taxa de resfriamento, obtendo uma estrutura vítrea.

A opção por essa metodologia é explicada pela falta de disponibilidade do ensaio de Difração por Raio X (DRX) para confirmação da estrutura completamente vítrea, sendo assim escolhido uma metodologia que forneceria condições mais próximas desta.

### 3.2 SINGLE HOT THERMOCOUPLE TECHNIQUE (SHTT)

A técnica *Single Hot Thermocouple Technique* (SHTT) foi desenvolvida juntamente com a técnica *Double Hot Thermocouple Technique* (DHTT), estas foram desenvolvidas para a possibilidade de observação e medidas de cristalização *in situ*, o que era uma limitação para outras técnicas como a análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*)

(KASHIWAYA, 1998). SHTT permite a aplicação de taxas de aquecimento e de resfriamento muito altas ( $>3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Estas duas técnicas podem ser utilizadas em pós fluxantes que são ópticamente transparente ou translúcidas em temperaturas utilizadas em processos metalúrgicos. Ao ocorrer o arrefecimento, onde ocorrerá a cristalização, esta escória irá se tornar opaca, ou em taxas de arrefecimento maior, vitrificarão. Devido essas características proporcionadas pelo equipamento, é possível analisar e determinar as condições de solidificação, a morfologia do cristal, taxa de crescimento e o percentual de fração sólida ao longo do processo (KLUG, 2012).

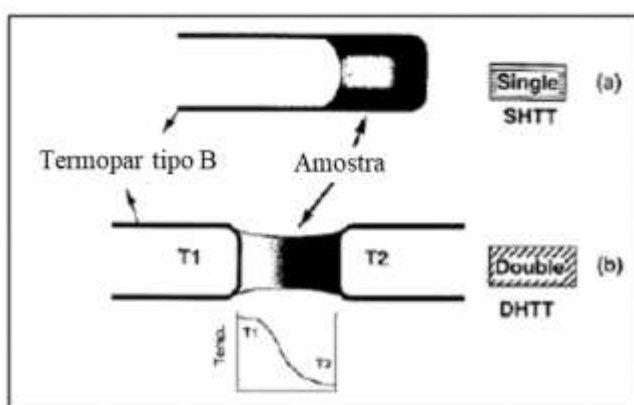


Figura 3. 3 – Ilustração de (a) *Single Hot Thermocouple Technique* e (b) *Double Hot Thermocouple Technique*.  
Fonte: KLUG, 2012 (Adaptado pelo autor em 03/10/2020)

O equipamento possui um sistema no qual é possível medir a temperatura e aquecer o termopar simultaneamente. A amostra é de pequena dimensão e deve estar situada no meio do termopar, como mostra na Figura 3.3. O termopar utilizado é um termopar tipo B, deve ser bem soldado e com o mesmo diâmetro, caso contrário isso poderá gerar uma geração de calor não uniforme, ocorrendo problemas na medida.

O equipamento utilizado, Figura 3.4, no presente trabalho foi desenvolvido no *Institut für Eisen- und Stahltechnologie* (IEST), parte da *Technische Universität Bergakademie Freiberg* (LACHMANN *et al.*, 2009), na Alemanha. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 3.5.

Este possui dois sistemas: (i) sistema de observação e (ii) sistema do termopar. Na câmara de vácuo há dois sistemas de resfriamento com água, tanto no lado direito quanto no esquerdo, em ambos estão situados termopares. O material que será estudado deve ser posicionado dentro do termopar (SHTT) ou entre os termopares (DHTT). Quando necessário pode-se utilizar aquecimento adicional, o que irá prevenir perdas térmicas (KLUG, 2012).

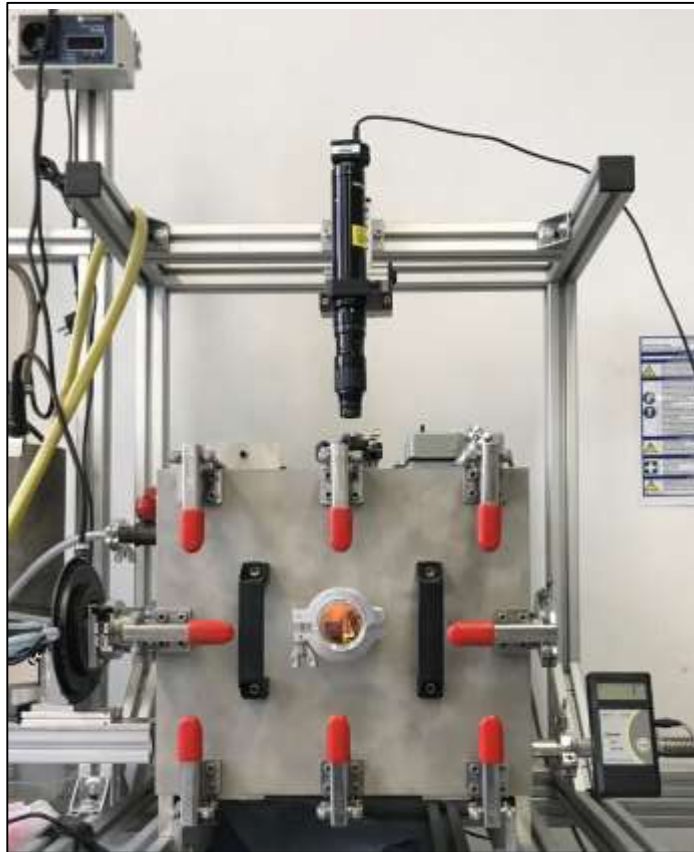


Figura 3. 4 - Equipamento SHTT na TU BAF. Fonte: AUTOR, 2020.

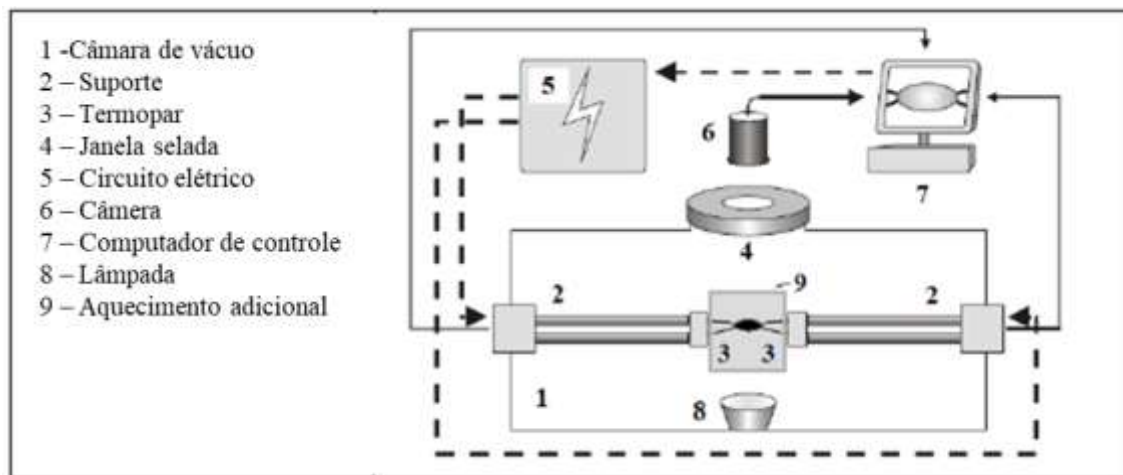


Figura 3. 5 – Esquema do *set-up* do equipamento utilizado no presente trabalho. Fonte: KLUG, 2012. (Adaptado pelo autor em 03/10/2020).

Com a disposição e características deste equipamento é possível fazer medidas e observações simultaneamente. Como a amostra que é usada possui uma massa pequena, altas taxa de aquecimento e arrefecimento podem ser aplicadas. Dessa maneira, é possível fazer as medidas e construção dos diagramas TTT e CCT, além de determinar a taxa crítica de resfriamento, pois estes necessitam de taxas altas para sua construção.

### 3.2.1 Confecção de termopares

Para a realização deste experimento é necessária a produção do termopar tipo B, este suporta temperaturas até 1800°C. A produção deste termopar é feita através da soldagem de dois fios de platina, com o mesmo diâmetro 0,5 mm e mesmo comprimento 2,2mm, com concentração diferente de Rh: Pt30Rh e Pt6Rh.

Antes de fazer a união destes, é necessário o polimento de ambas superfícies para obtenção de superfícies sem irregularidades.

Após esse polimento, é utilizado um aparato, Figura 3.6, no qual os fios são fixados em um suporte de cobre e através deste é utilizado uma mistura gasosa para gerar energia e então ocorrer a união, Figura 3.7.

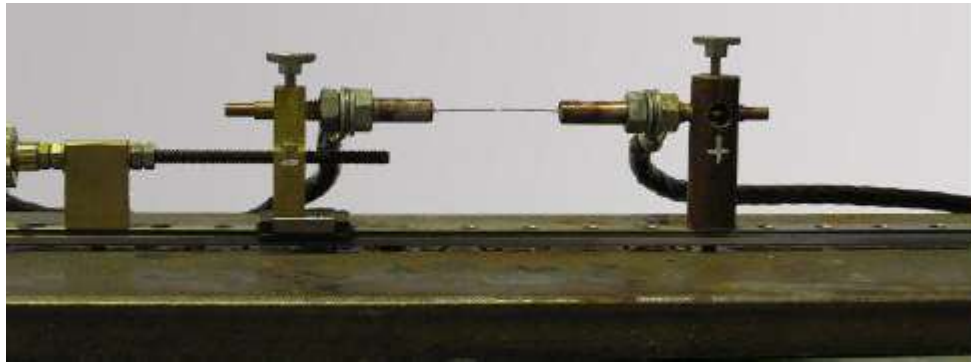


Figura 3. 6 – Aparato utilizado para auxílio da soldagem de termopares. Fonte: KLUG, 2012.

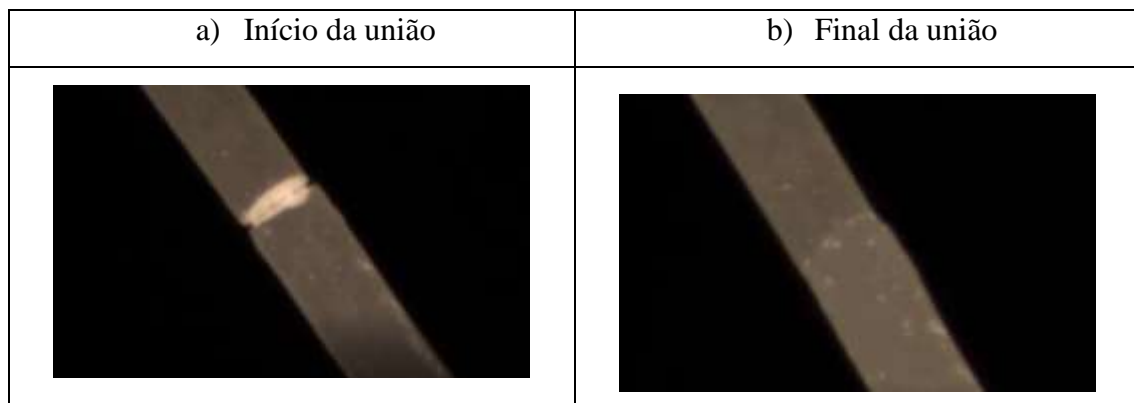


Figura 3. 7- Imagens do processo de soldagem dos termopares. (a) início da união e (b) termopar soldado. Fonte: AUTOR, 2020.

### 3.2.2 Procedimento para construção dos diagramas TTT e CCT

Para a construção dos diagramas TTT e CCT foram utilizados os ciclos térmicos demonstrados na Figura 3.8. Para ambos os experimentos inicialmente foi aplicado na câmara, vácuo (igual ou menor que 10 mbar) por 5 minutos, após esta etapa foi aberto o fluxo de argônio, de 300 L.h<sup>-1</sup>. As amostras de escória foram pesadas anteriormente e padronizadas a massa entre 5-10 mg para todas as medidas, após esse processo, estas são submetidos ao ciclo térmico, ocorrendo o aquecimento e fusão diretamente no termopar.

Para diagramas TTT foram feitas medidas no mínimo três vezes para cada temperatura, primeiro foi aquecida (2000°C/min) a amostra até 1400°C e mantida por 60 segundos para homogeneização, depois feito um rápido resfriamento (5000°C/min) até a temperatura desejada e assim observada a cristalização, tempo de incubação. A determinação da morfologia dos cristais foram feitas através da câmera que esta apresentada no topo do equipamento, diretamente na janela de visualização.

Já para produção do diagrama CCT o procedimento inicial foi o mesmo, sendo diferente a taxa de resfriamento. As taxas de resfriamento aplicadas foram 15°C/min, 20°C/min, 25°C/min e 30°C/min.

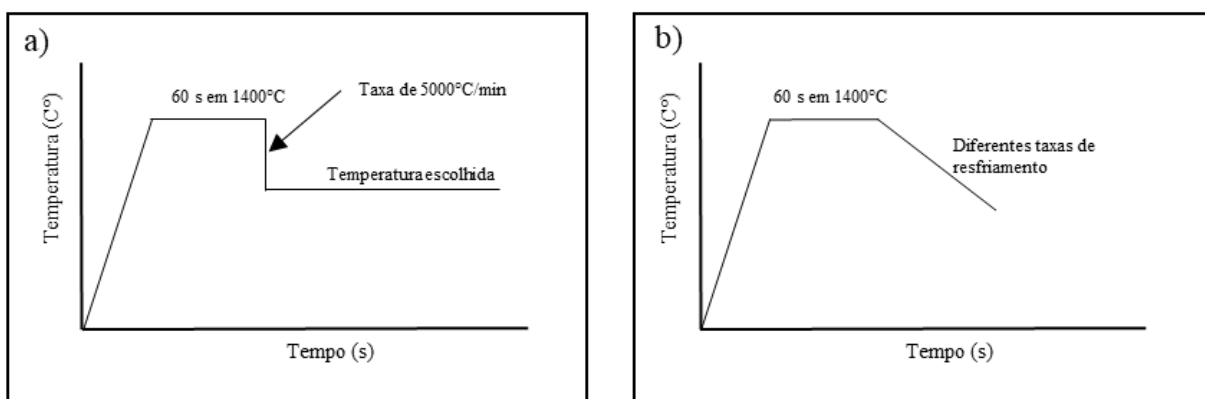


Figura 3. 8 - Esquema dos ciclos térmicos aplicados. (a) TTT – medidas isotérmicas; (b) CCT – diferentes taxas de resfriamento. Fonte: AUTOR, 2020.

Um exemplo de como ocorre o procedimento para determinação do tempo de incubação ou temperatura de cristalização é demonstrado na Figura 3.9. A medida do tempo de incubação, para TTT, ou a temperatura de cristalização, para diagrama CCT, é considerado quando ocorre aproximadamente 5% da cristalização.

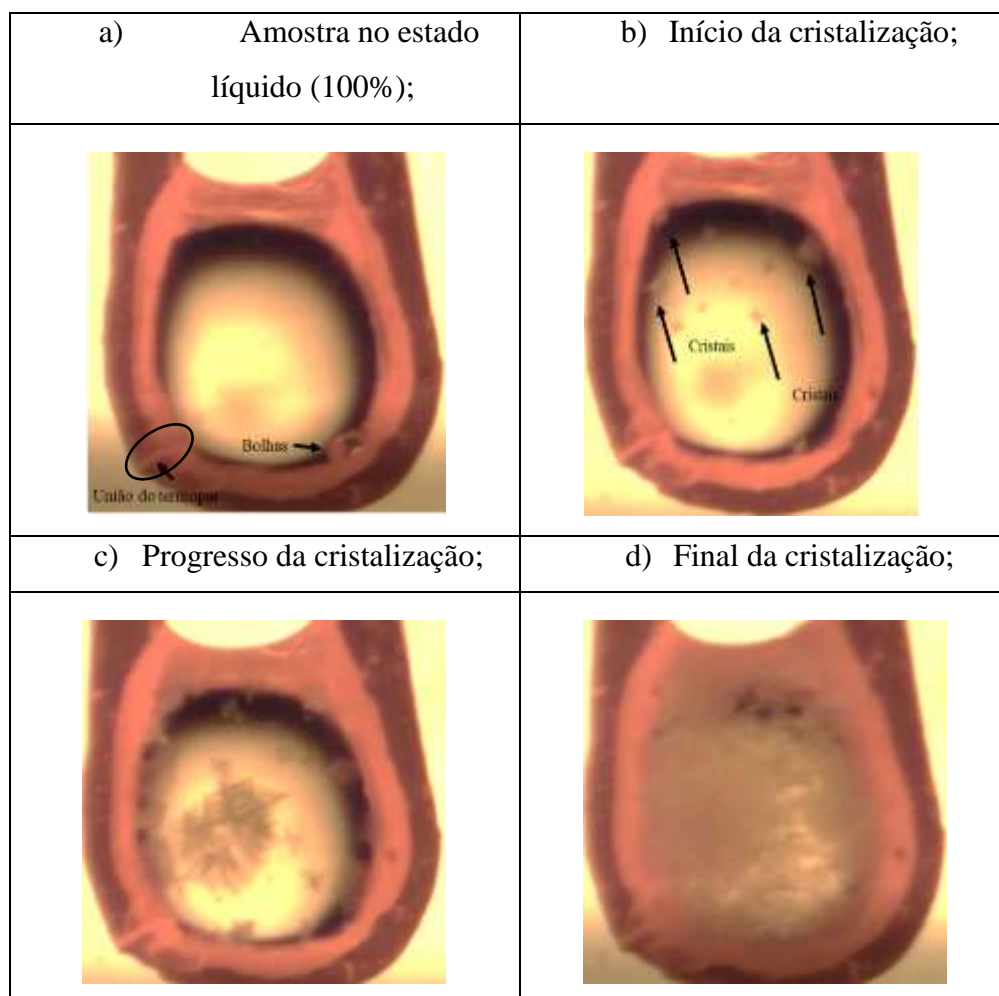


Figura 3. 9 – Exemplo do processo de visualização do fenômeno de cristalização. Fonte: AUTOR, 2020.

### 3.3 ANÁLISE QUÍMICA

Para a realização da análise química, foi usado a técnica de Raio X por Fluorescência (XRF) através do equipamento Bruker AXS S8 Tiger (XRF) (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemanha).

As amostras, pós o processo de solidificação, foram moídas, sem controle granulométrico, e assim submetida à análise de fluorescência por Raio X.

O equipamento utilizado, no presente trabalho faz parte do *Institut für Eisen- und Stahltechnologie* (IEST), parte da *Technische Universität Bergakademie Freiberg*, na Alemanha.



### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Com o objetivo da visualização dos cristais formados e da sua composição química, foi utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), para determinação destes.

O equipamento utilizado é mostrado na Figura 3.10. Produzido pela empresa ZEISS e modelo ULTRA 55, já o equipamento de EDS foi produzido pela empresa EDAX e seu sensor de análise é do tipo SDD (*Silicon Drift Detector*).



Figura 3. 10 - Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Fonte: AUTOR, 2020.

O equipamento utilizado, Figura 3.10, está situado no *Institut für Eisen- und Stahltechnologie* (IEST), parte da *Technische Universität Bergakademie Freiberg*, na Alemanha

As amostras usadas neste método são originadas diretamente do ensaio, dessa maneira possui um tamanho pequeno. Como exemplo segue a Figura 3.11:

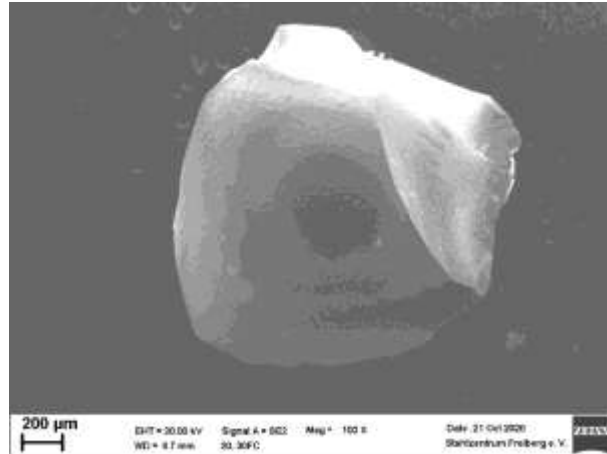


Figura 3. 11 - Exemplo da amostra visualizada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

## 4. RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X (XRF)

A composição química das escórias foram objetivadas pela variação do percentual de óxido de sódio entre os percentuais 8%, 10% e 12%, similares ao trabalho de Shu *et al.*, 2020, como mostra a Tabela 4.1:

Tabela 4. 1 - Composição química objetivada. Fonte: SHU *et al.*, 2020

Composição química (% em massa)								
Amostra	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Basicidade
1	35,50	35,50	7	2	12	5	3	1
2	36,50	36,50	7	2	10	5	3	1
3	37,50	37,50	7	2	8	5	3	1

Devido a algumas impurezas dos reagentes utilizados, assim como fatores externos, os resultados obtidos para o presente trabalho teve algumas variações ao longo dos componentes químicos dessas escórias, o resultado final destas estão presentes na Tabela 4.2:

Tabela 4. 2 - Resultado da análise química. Fonte: AUTOR, 2020.

Composição química do presente trabalho (% em massa)										
Amostra	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total	Basicidade
CS_11N	36,59	35,68	0,51	2,07	6,45	11,45	5,13	2,12	100	1,03
CS_9N	37,29	36,75	0,48	2,02	7,00	9,65	5,14	1,67	100	1,01
CS_7N	38,01	37,89	0,52	1,94	6,73	7,80	5,08	2,03	100	1,00

Apesar de ter variações em relação a composição objetivada, essa diferença de composição química não seria tão significativa.

## 4.2 RESULTADOS DA ESCÓRIA SINTÉTICA CS 11N

### 4.2.1 Construção dos diagramas TTT e CCT

Além dos ensaios de TTT e CCT, foram realizados ensaios para determinação na temperatura que se inicia a fusão desta, nas mesmas condições atmosféricas dos ensaios. Para essa escória, encontrou-se que em torno da temperatura de 1163°C esta já apresenta um percentual em estado líquido, porém não é possível determinação da temperatura *liquidus*, onde apresenta apenas líquido, nesta encontrada apresenta-se em duas fases, transição para uma única fase, líquido, não foi determinada nesse estudo.

- Diagrama TTT:

Foram usadas cerca de 37 amostras, com massa padronizada entre 5-10 mg e sem reuso, para a construção desse diagrama, através da metodologia explicada na seção anterior.

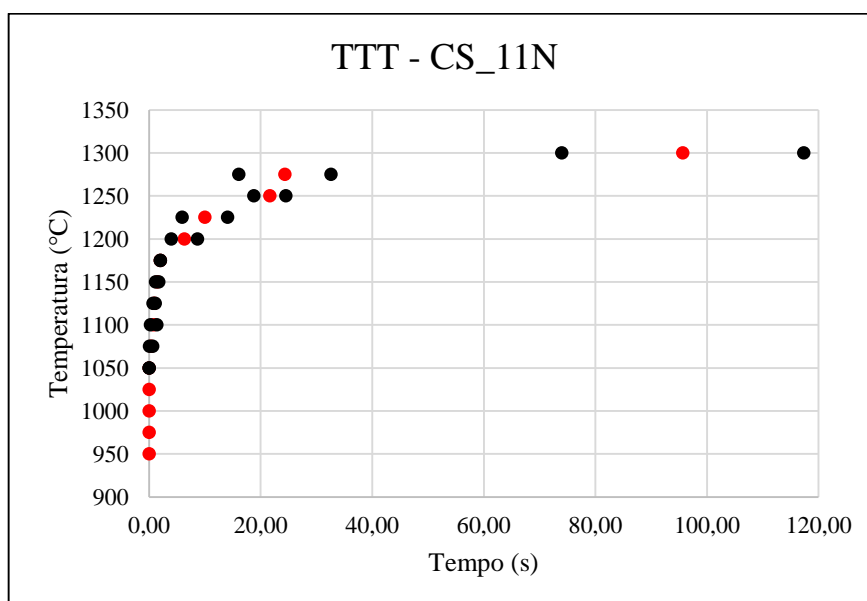


Figura 4. 1 - Diagrama TTT da escória CS\_11N. Fonte: AUTOR, 2020

Diferente das outras escórias, esta apresentou uma característica de cristalização mais rápida. Após iniciar o fenômeno, este ocorreu de maneira irreversível, após iniciada foi seguida quase que completamente a cristalização da amostra, diferente das outras escórias.

- Diagrama CCT:

A construção desse diagrama foi feita através do uso de no mínimo 12 amostras, sendo as medias feitas em triplicatas.

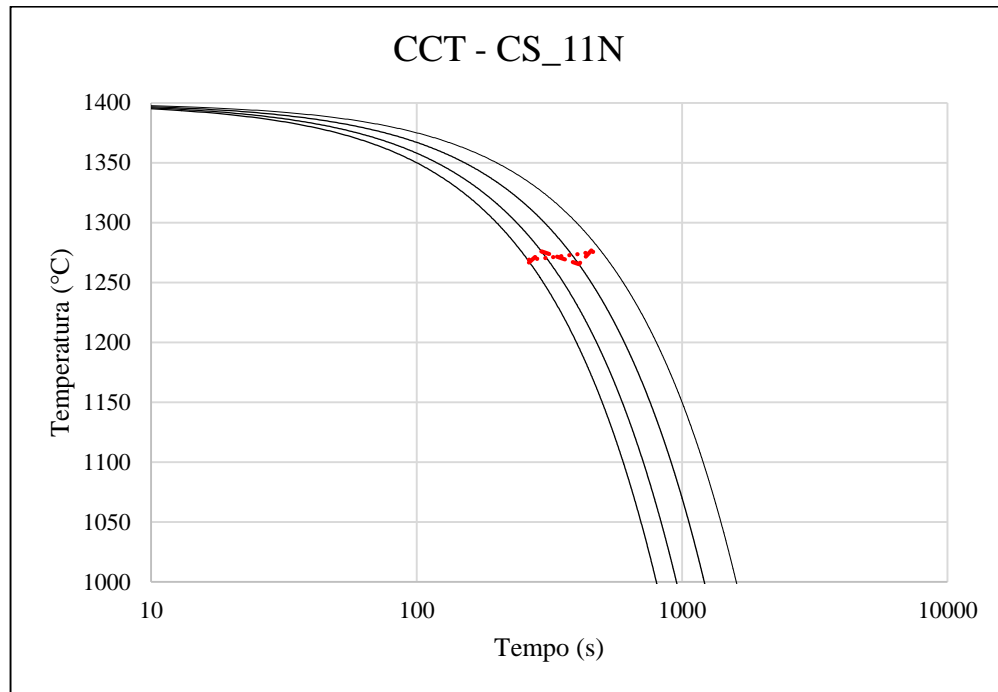
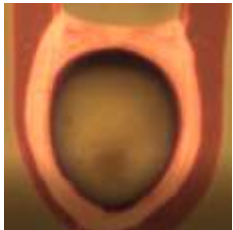

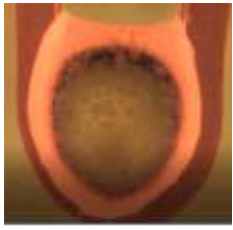


Figura 4. 2 - Diagrama CCT da amostra CS\_11N. Fonte: AUTOR, 2020

Tabela 4. 3 - Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento escolhida da escória CS\_11N. Fonte: AUTOR, 2020.

	Taxa de resfriamento			
	15°C/min	20°C/min	25°C/min	30°C/min
Temperatura do início da cristalização CS_11N	1281,00	1265,33	1276,00	1266,67
Desvio Padrão	4,58	3,06	12,36	2,08

Tabela 4. 4 - Processo de cristalização da escória CS\_11N. Fonte: AUTOR, 2020.

Processo de cristalização da escória CS_11N na taxa de resfriamento de 30°C/min.		
a) Escória no estado líquido na temperatura de 1274°C;	b) Início do fenômeno de cristalização, temperatura de 1269°C;	c) Progressão da cristalização, temperatura de 1266°C
		

Como mostra nas imagens da Tabela 4.4 do processo de cristalização da escória CS\_11N ocorre com alta cinética, apenas em 3°C de diferença ocorre relativamente grande aumento da fração cristalina.

#### 4.2.2 Análise da amostra resfriada na taxa de 30°C/min por MEV/EDS

As imagens e medidas realizadas por MEV e EDS da escória CS\_11N cristalizada completamente estão apresentados no Anexo A.

Com a tentativa de determinar a composição química do primeiro cristal formado, após a visualização do primeiro cristal foi feito o resfriamento com a taxa de 5000°C/min para obtenção de uma estrutura amorfa junto com o primeiro cristal. O resultado deste experimento esta apresentado na Figura 4.3:

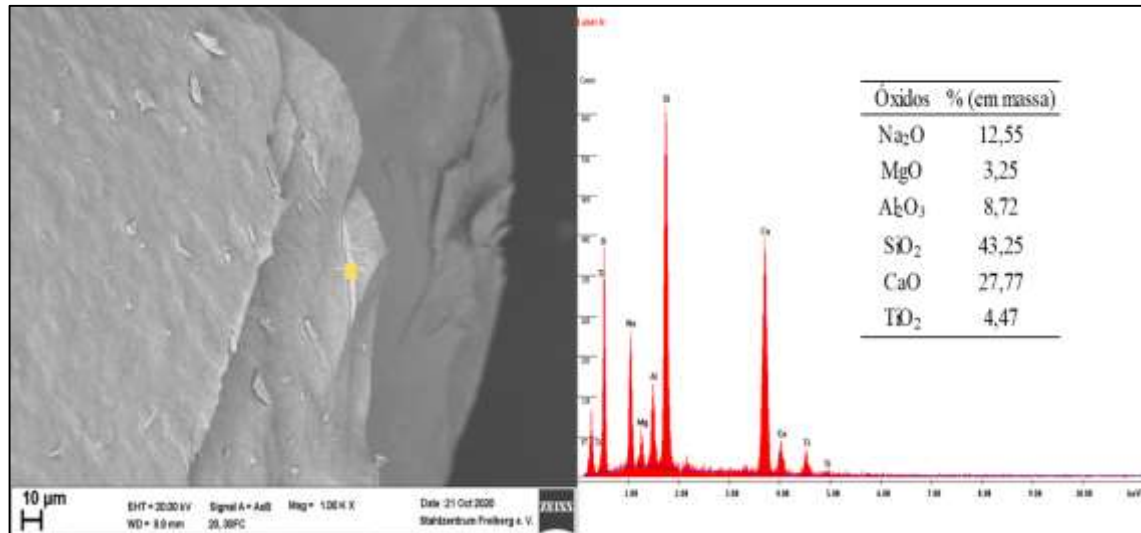


Figura 4. 3 - Imagem obtida por MEV e respectiva espectroscopia da escória CS\_11N resfriada na taxa de 30°C/min até a formação do primeiro cristal e assim aplicada uma taxa de 5000°C/min;

#### 4.3 RESULTADOS DA ESCÓRIA CS\_9N

Foram realizados ensaios, com atmosfera nas mesmas condições dos ensaios TTT e CCT, com aquecimento de 20°C/min para análise do início da fusão desta. Como resultado foi encontrado que a partir da temperatura em torno de 831°C a amostra já apresenta-se no estado líquido no termopar, porém é possível visualizar partículas se movimentando a partir desta temperatura, supondo-se que nesta temperatura ocorre a presença de duas fases e isso irá ser fundido apenas em temperaturas maiores que essa.

##### 4.3.1 Construção dos diagramas TTT e CCT

- Diagrama TTT

Para a construção deste diagrama foi usado cerca de 33 amostras de escória com o peso padronizado entre 5-10 mg, não ocorreu o reuso de amostras, ou seja, cada amostra era única para cada ensaio.

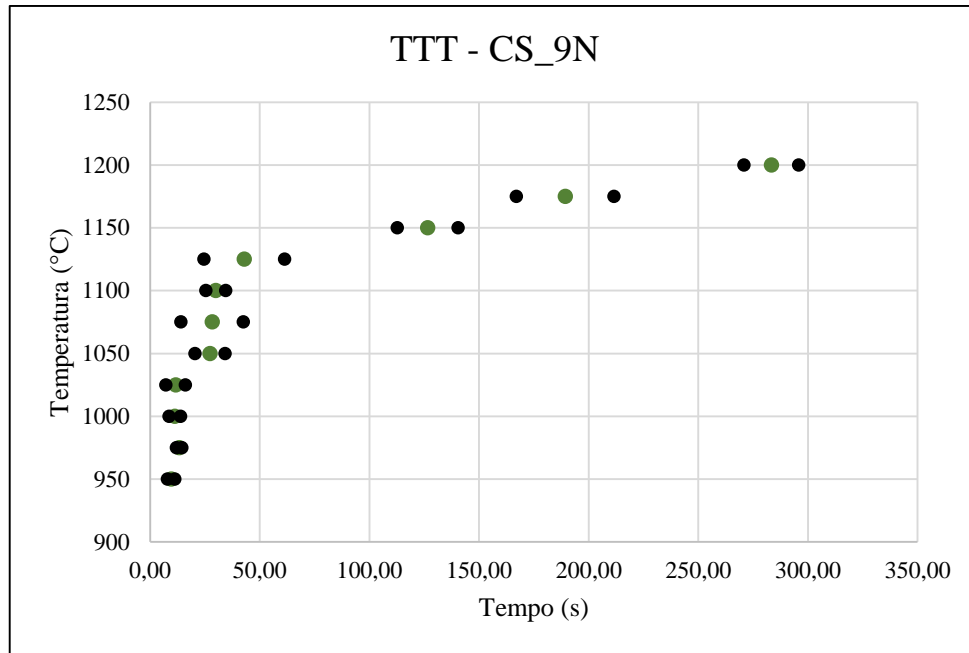

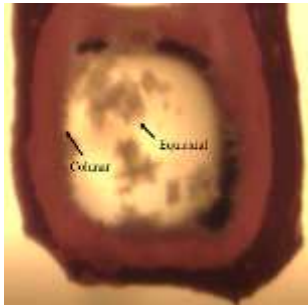
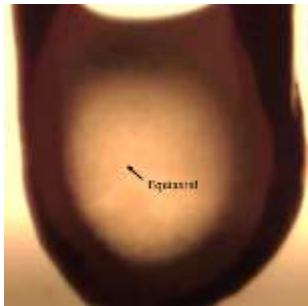


Figura 4. 4 - Diagrama TTT da escória CS\_9N. Fonte: AUTOR, 2020.

Nesta construção foi possível a análise da morfologia ao longo das temperaturas. Foi analisado mudança de morfologia ao longo das temperaturas, porém neste trabalho não foi feita a determinação da temperatura em que ocorre a mudança.



Tabela 4. 5 - Resultado da faixa de temperatura e morfologia encontrada da escória CS\_9N. Fonte: AUTOR, 2020.

Faixa de temperatura	Imagem do experimento
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1200°C – 1100°C: morfologia dendrítica, como mostra na imagem que foi feita na temperatura de 1150°C;</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1075°C – 1025°C: morfologia equiaxial juntamente com colunar, partindo do termopar, como mostra na imagem que foi feita na temperatura de 1075°C;</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• ≤ 1000°C: morfologia equiaxial muito pequena em relação as outras temperaturas, <i>cloud like</i>, como mostra na imagem que foi feita na temperatura de 1000°C;</li> </ul>	

- Diagrama CCT

Os ensaios para construção desse diagrama foi seguido conforme as definições iniciais para o diagrama TTT, foi usado no mínimo 12 amostras de escórias padronizadas e sem repetição.

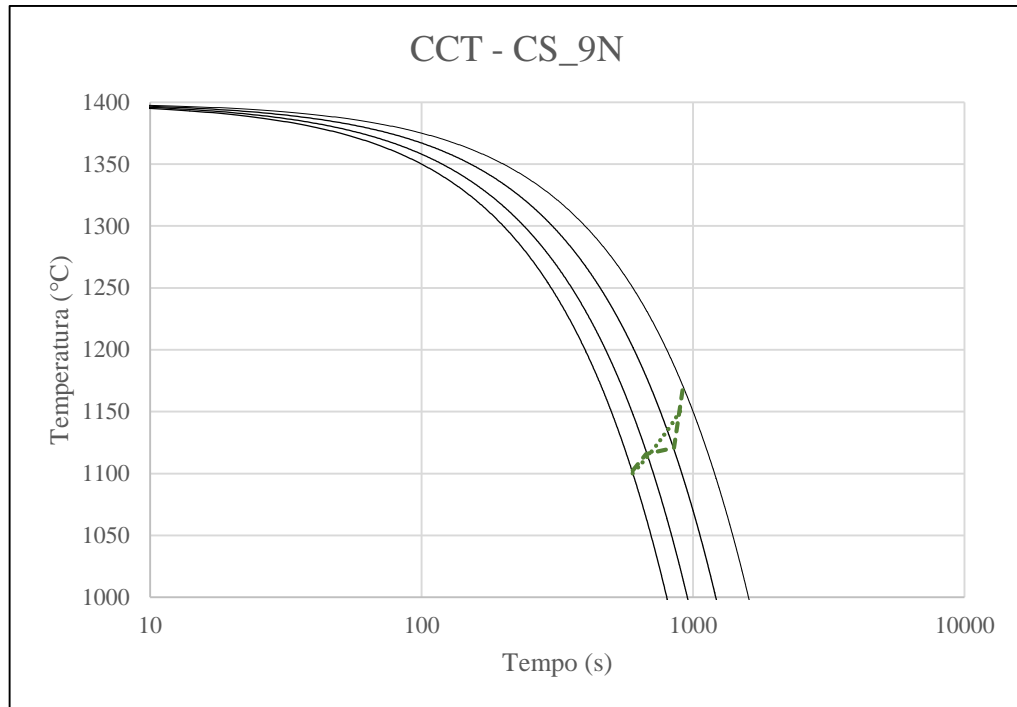





Figura 4. 5 - Diagrama CCT da escória CS\_9N. Fonte: AUTOR, 2020.

Tabela 4. 6 - Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento escolhida da escória CS\_9N. Fonte: AUTOR, 2020.

	Taxa de resfriamento			
	15°C/min	20°C/min	25°C/min	30°C/min
Temperatura do início da cristalização CS_9N	1171,00	1120,67	1115,67	1102,33
Desvio Padrão	25,12	5,03	8,08	3,51

Tabela 4. 7 - Processo de cristalização da escória CS\_9N. Fonte: AUTOR, 2020.

Processo de cristalização da escória CS_9N na taxa de resfriamento de 25°C/min.		
a) Escória no estado líquido na temperatura de 1161°C;	b) Início do fenômeno de cristalização, temperatura de 1115°C;	c) Progressão da cristalização, temperatura de 1093°C.
		

#### 4.3.2 Análise da amostra resfriada na taxa de 30°C/min por MEV/EDS

Os resultados finais estão apresentados no Anexo A. O resultado gerado da tentativa do primeiro cristal formado está apresentado na Figura 4.6:

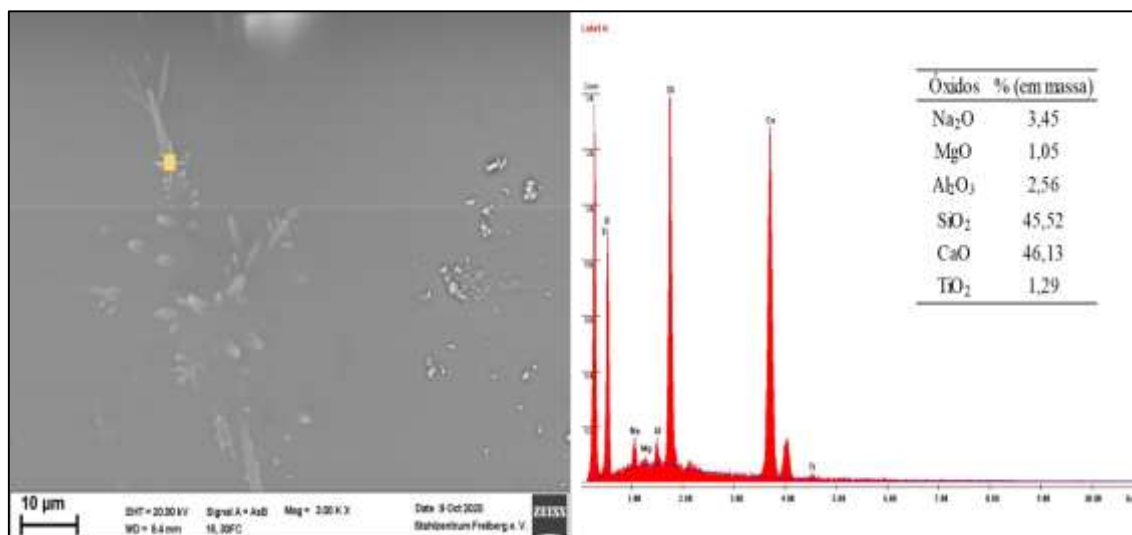


Figura 4. 6 - Imagem obtida por MEV e respectiva espectroscopia da escória CS\_11N resfriada na taxa de 30°C/min até a formação do primeiro cristal e assim aplicada uma taxa de 5000°C/min;

#### 4.4 RESULTADOS DA ESCÓRIA CS\_7N

Através do ensaio de aquecimento na taxa de 20°C/min, foi encontrado que a partir da temperatura de 843°C já apresenta percentual da amostra em estado líquido, porém também foi

notado presença de pequenos sólidos neste líquido, permanecendo em duas fases nesta temperatura, apenas em temperaturas mais altas foi notado a inexistência destes, porém a temperatura *liquidus* não foi determinada neste trabalho.

#### 4.4.1 Construção dos diagramas TTT e CCT

- Diagrama TTT

Para construção deste diagrama foi utilizado em torno de 33 amostras e cada uma foi utilizada apenas uma vez.

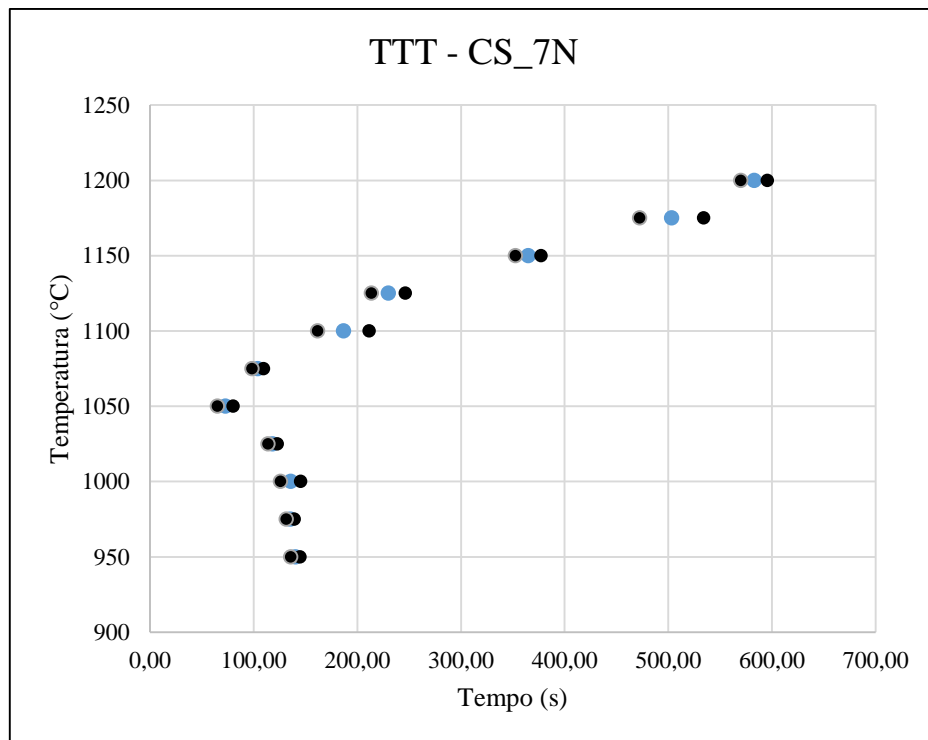

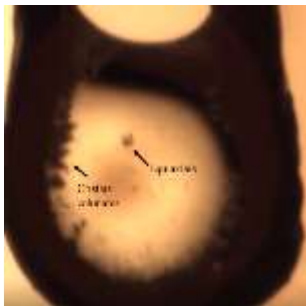
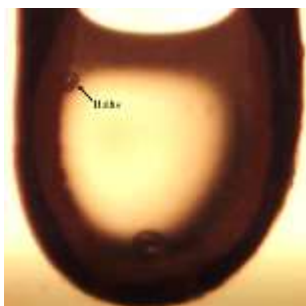


Figura 4. 7 - Diagrama TTT da escória CS\_7N. Fonte: AUTOR, 2020.

As Morfologias visualizadas nesta escória estão mostradas na Tabela 4.8:

Tabela 4. 8 - Resultado da faixa de temperatura e morfologia encontrada da escória CS\_7N. Fonte: AUTOR, 2020.

Faixa de temperatura	Imagem do experimento
<p>•1200°C – 1175°C: Nesta faixa de temperatura foi encontrada uma morfologia dendrítica. Imagem ao lado feita na temperatura de 1200°C;</p>	
<p>•1150°C – 1000°C: Nesta apresentou uma morfologia colunar juntamente com cristais equiaxiais ao longo do líquido. Imagem feita na temperatura de 1050°C;</p>	
<p>•&lt;= 1000°C: Temperaturas menores que esta apresentou uma morfologia de cristais muito pequenas e densa, <i>cloud-like</i>. Imagem feita na temperatura de 975°C.</p>	

- Diagrama CCT

Foi utilizado em torno de 12 amostras para construção deste.

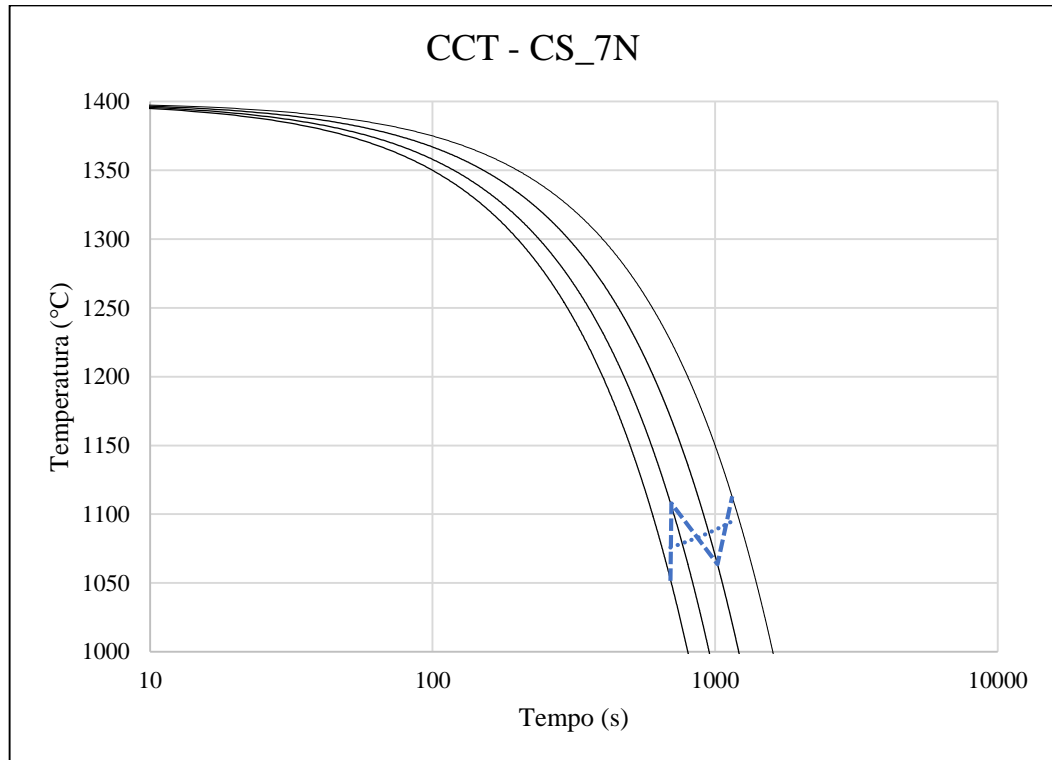


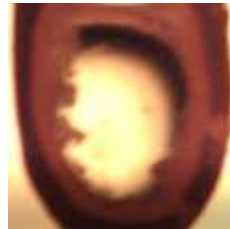



Figura 4. 8 - Diagrama CCT da escória CS\_7N. Fonte: AUTOR, 2020.

Tabela 4. 9 - Temperaturas de cristalização nas taxas de resfriamento escolhida da escória CS\_7N. Fonte: AUTOR, 2020.

	Taxa de resfriamento			
	15°C/min	20°C/min	25°C/min	30°C/min
Temperatura do início de cristalização CS_7N	1113,00	1063,67	1108,00	1051,67
Desvio Padrão	15,72	11,15	7,81	4,73

Tabela 4. 10 - Processo de cristalização da escória CS\_7N. Fonte: AUTOR, 2020.

Processo de cristalização da escória CS_7N na taxa de 30°C/min			
a) Escória no estado líquido na temperatura de 1127°C;	b) Início da cristalização na temperatura de 1078°C;	c) Progressão da consideração e determinação da temperatura, 1054°C;	d) Final da cristalização na temperatura de 952°C.
			

4.4.2 Análise da amostra resfriada na taxa de 30°C/min por MEV/EDS

Os resultados finais da escória CS\_7N estão apresentados no Anexo A. O resultado do primeiro cristal esta apresentado na Figura 4.9:

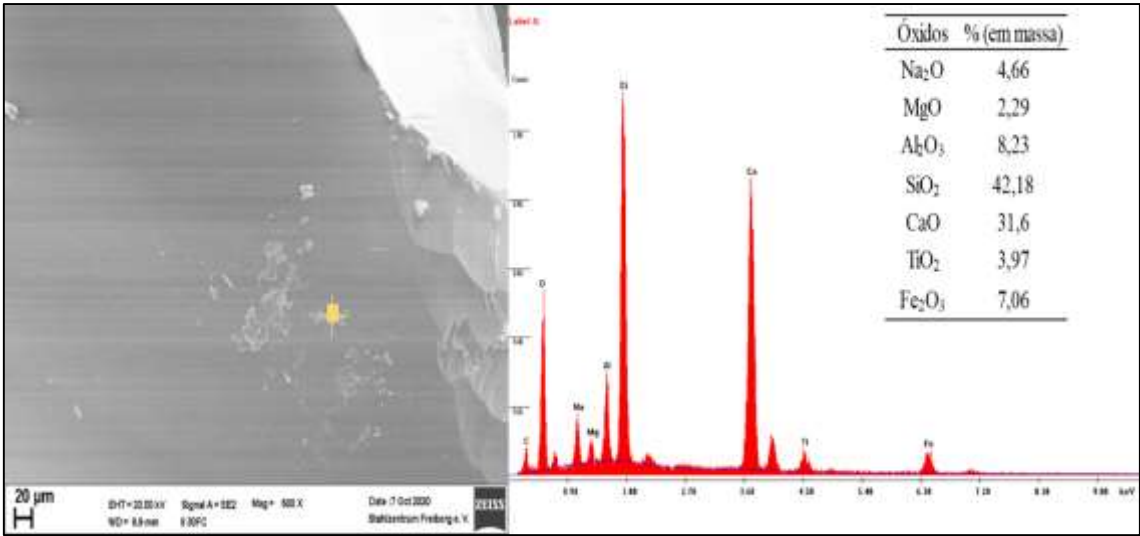


Figura 4. 9 - Imagem obtida por MEV e respectiva espectroscopia da escória CS\_7N resfriada na taxa de 30°C/min até a formação do primeiro cristal e assim aplicada uma taxa de 5000°C/min;

## 5. DISCUSSÃO

As três escórias apresentaram comportamento e condições favoráveis para a realização dos ensaios objetivados deste trabalho, exceto pela escória CS\_11N que devido a sua alta cinética impossibilitou a caracterização da morfologia dos cristais. Dessa maneira, pode-se perceber que com o aumento do percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$  nas escórias sem flúor irá apresentar influência no tempo de incubação, havendo grande influência com maiores teores, assim como também na temperatura de cristalização, maior tendência para ocorrência do fenômeno.

Durante a performance dos experimentos, pode-se perceber o movimento de partículas no líquido que podem ser originadas de impurezas e também de bolhas, estas possuem origem desconhecida. Esse movimento ocorre devido a baixa viscosidade, assim como também o efeito Marangoni. Este efeito gera um fluxo de líquido causado pela instabilidade da tensão superficial, esta instabilidade pode ocorrer devido a variação da composição química ou também por gradientes de temperatura ao longo da amostra (SVENSSON *et al.*, 2006). Na técnica utilizada, este efeito é causado devido ao gradiente de temperatura, causando assim correntes de convecção nas amostras de escórias utilizadas.

Foi observado que a escória CS\_11N apresentou os menores tempo de incubação, sendo em algumas temperaturas ocorrendo instantaneamente, e também as maiores temperaturas de cristalização, devido a esse comportamento foi feito o estudo desta em temperaturas maiores (a partir de  $1300^\circ\text{C}$ ), já que o fenômeno ocorreu antes mesmo de chegar na temperatura objetivada e assim impossibilitou a análise da morfologia dos cristais formados. Já a escória CS\_9N apresentou tempos de incubação intermediários entre as escórias estudadas, sendo o menor tempo de 9,67 segundos. Por fim, foi observado que a escória CS\_7N apresentou os maiores tempos de incubação, sendo o menor entre estes de 76,67 segundos.



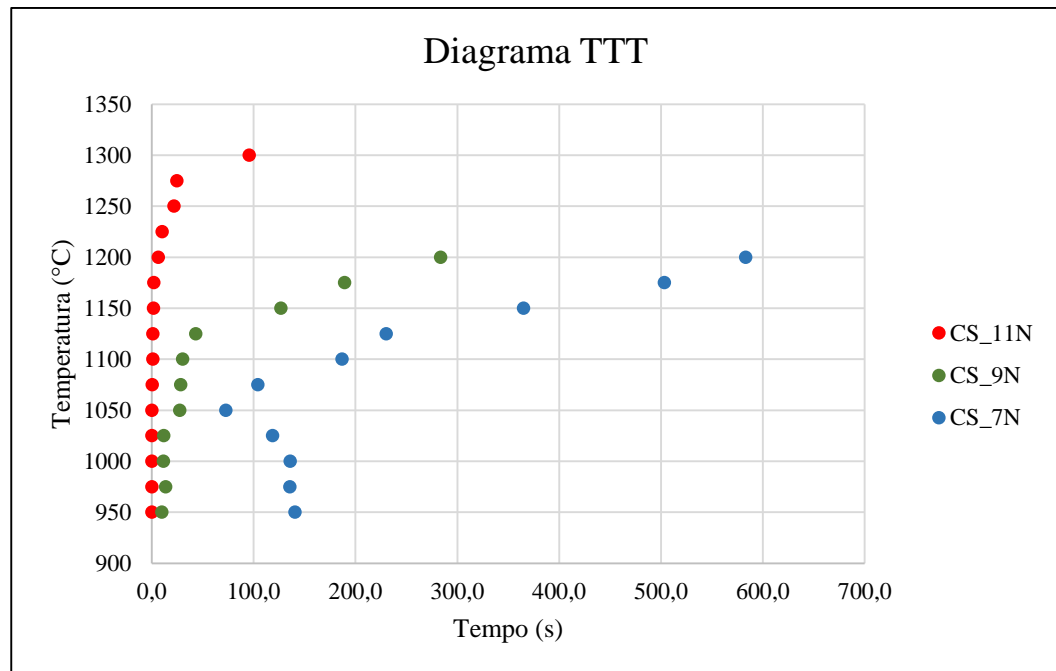


Figura 5. 1 - Diagrama TTT com todas as escórias (CS\_11N, CS\_9N e CS\_7N). Fonte: AUTOR, 2020.

Segundo Peterson (2017) e Li (2012), a morfologia dos cristais ao longo do diagrama TTT pode variar, entre morfologias dendrítica, equiaxial, colunar e também pode-se analisar uma morfologia de cristais muito pequenos e alta densidade destes, conhecida por *cloud-like*. Devido à alta cinética de cristalização da escória CS\_11N a determinação da morfologia desta ficou impossibilitada com os aparatos usadas nesse trabalho, já para as escórias CS\_9N e CS\_7N, Tabelas 4.5 e 4.8, foram feitas a determinação da morfologia e de maneira geral, foram conforme o descrito pela literatura.

Foram encontradas as seguintes morfologias: dendrítica, equiaxial, colunar e *cloud-like*. Ocorreu uma pequena variação em relação as temperaturas estipuladas para cada tipo de morfologia, assim como também variação entre as faixas de temperatura entre as escórias CS\_9N e CS\_7N.

Como por exemplo na escória CS\_7N que a partir da temperatura de 1150°C apresentou uma estrutura mista de colunar com equiaxial, já a escória CS\_9N apresentou uma estrutura dendrítica ao longo das temperaturas de 1200°C até 1100°C. Diferente da escória CS\_7N, a escória CS\_9N apresentou morfologia colunar e equiaxial a partir da temperatura de 1075°C e a partir de 1000°C ambas apresentaram morfologia *cloud-like*, cristais muito pequenos e em grande densidade ao longo da amostra. Essa variação pode ter ocorrido devido a pequena variação de massa de 5mg, assim como também o tipo de nucleação que ocorreu no ensaio, que esta não pode ser determinada neste, porém sabe-se que ocorre uma maior tendência

de ocorrer nucleação heterogênea a partir do termopar, ocorrendo assim uma maior facilidade e gerando variações. Além disso, foi analisado que cristais formados na escória CS\_9N possuem uma maior dimensão em relação ao CS\_7N, o que pode ser explicado pelo maior percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Sabe-se que o óxido de sódio tem propriedades que reduzem a viscosidade da escória, assim pode-se perceber que quanto maior o percentual de óxido de sódio espera-se menor viscosidade e assim uma maior mobilidade atômica e difusão, ocorrendo assim maior tendência de cristalização com o aumento do percentual deste.

Segundo a literatura, quanto maior a taxa de resfriamento menor será a temperatura de cristalização e isso é explicado devido à concorrência dos fenômenos de nucleação e crescimento de cristal. Quanto maior a taxa de resfriamento, mais tempo será necessário para ocorrer a nucleação. As escórias de modo geral apresentaram este comportamento, exceto pelas amostras CS\_11N e CS\_7N, nas respectivas taxas de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  para a primeira escória, e taxa de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  para a segunda escória.

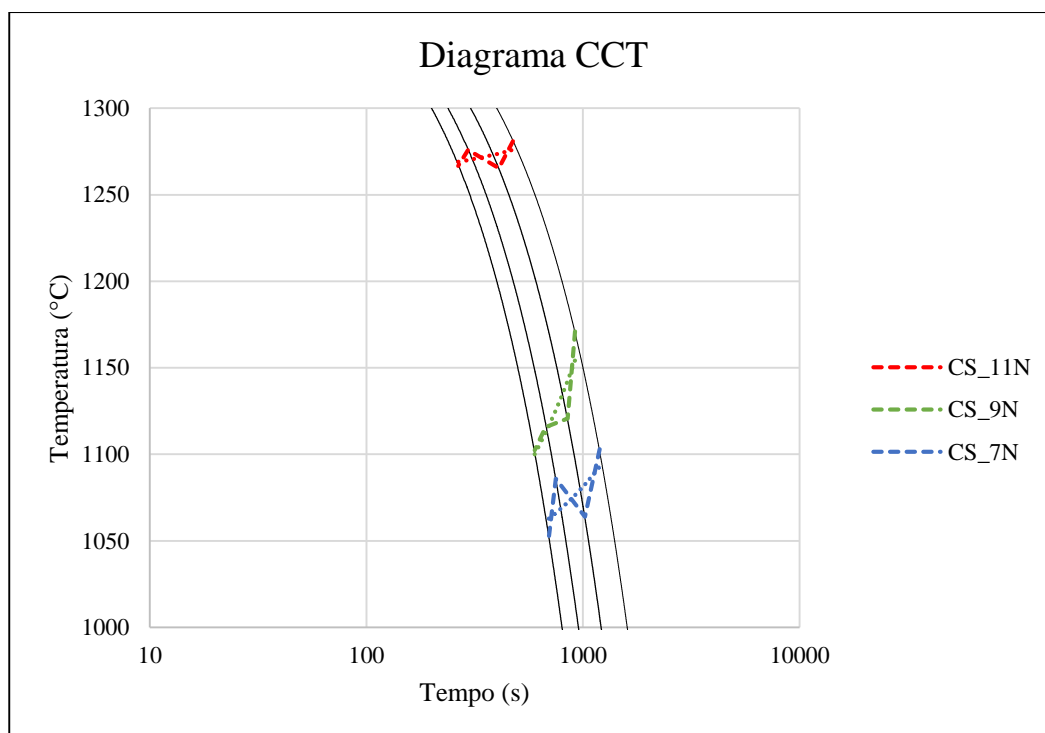


Figura 5. 2- Diagrama CCT com todas as escórias (CS\_11N, CS\_9N e CS\_7N). Fonte: AUTOR, 2020.

Uma teoria para este comportamento inesperado pode ser explicado pela variação da massa da amostra. Apesar das amostras estarem todas padronizadas entre 5 -10 mg essa pequena variação de 5 mg pode gerar essa oscilação nos resultados, como foi notado. Além disso, essa

técnica impossibilita a análise do tipo de nucleação que ocorre. Dessa maneira esse comportamento pode ser explicado por essa limitação, visto que pode ocorrer nucleação heterogênea - a partir do termopar, pequenas partículas não fundidas e bolhas -, tanto quanto homogênea, que ocorreu apenas quando houve formação da morfologia *cloud-like*, devido a força motriz termodinâmica muito elevada.

Segundo o estudo feito por SHU et al. (2020), onde apresentou um estudo do comportamento de cristalização de escórias com composição química similares, Tabela 4.1, (Amostra 1 – CS\_11N; Amostra 2 – CS\_9N; Amostra 3 – CS\_9N) a desse estudo.

SHU *et al.*, em seu estudo englobou a sequência de cristalização dos cristais das escórias e observou-se 3 cristais para a amostra 1 ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{NaAlSiO}_4$ ), para a amostra 2 e 3 teve a presença dos mesmos cristais que a amostra 1, por DRX. Também foi confirmado que o primeiro cristal precipitou em forma de dendrita, porém sabe-se que outros cristais podem se formar em formas variadas. Devido à falta de disponibilidade para o uso de DRX, foram feitas as análises por EDS encontrando assim a composição química das estruturas das amostras em estudo.

Foram feitas análises de duas amostras por cada escória de MEV/EDS, sendo uma da cristalização total e outra foi feito o tratamento térmico após o surgimento do primeiro cristal, resfriamento da escória rapidamente ( $5000^\circ\text{C}/\text{min}$ ), o objetivo da determinação da composição química deste.

A análise da cristalização total até  $800^\circ\text{C}$  da escória CS\_11N, Figura A.1, mostrou que houve a formação de cristais com estrutura variada, como por exemplo estruturas lamelares. A análise por EDS mostrou que algumas estruturas apresentam composição química diferentes, na análise feita observou-se que o ponto 1 houve um maior teor de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ , já o teor de  $\text{TiO}_2$  é considerado muito baixo. Porém no ponto 2, cristal com uma morfologia diferente mostrou teores similares de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  entre eles e um aumento do teor de  $\text{TiO}_2$ , sabendo que este componente é principal para a precipitação de perovskita. Devido à alta cinética de cristalização da escória CS\_11N, a visualização da dendrita foi mais difícil, Figura 4.3, porém após o primeiro cristal foi feita o rápido resfriamento e sua medida mostrou grande quantidade para os óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ .

A análise total da escória CS\_9N, Figura A.2, foi observado dendritas bem definidas ao longo da mostro, como mostra no ponto 2. No ponto 1 foi observado altos teores de  $\text{SiO}_2$  e

CaO e relativamente altos teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , já no ponto 2 o ponto sob a dendrita, mostrou teor superior de CaO em relação ao  $\text{SiO}_2$  e baixos teores de  $\text{TiO}_2$ , no ponto 3 houve maiores teores de  $\text{SiO}_2$  e CaO, juntamente com teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  relativamente, o maior teor de  $\text{TiO}_2$  em relação aos pontos. Com esta escória foi possível a visualização de dendritas, Figura 4.6, assim como a medida de sua composição química, encontrando-se quantidades altas de  $\text{SiO}_2$  e CaO, fazendo paralelo com o trabalho de Shu (2020), que encontrou o primeiro cristal desta escória sendo  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , era esse o esperado. Juntamente com o ponto 2 da cristalização total e a análise do primeiro cristal, é esperado a presença do mesmo cristal que foi encontrado no trabalho de Shu, porém não há como confirmar sem o uso da técnica DRX.

Por último, a análise feita da escória CS\_7N, Figura A.3, novamente mostrou altos teores de  $\text{SiO}_2$  e CaO, tanto na região 1, quanto no ponto 2, e assim notado que no ponto específico houve um maior percentual de  $\text{TiO}_2$  e consideráveis teores de MgO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que já o componente MgO, não foi observado teores similares às outras escórias. Nesta, similar à escória CS\_11N, não possível a visualização de dendritas na escória CS\_7N, Figura 4.9, a medida do primeiro cristal foi feita em partículas com morfologias variadas e encontrou grandes quantidades de  $\text{SiO}_2$  e CaO.

Devido a limitação dessa técnica, que a medida apesar de ser em um ponto específico pode reagir com a área abaixo deste, há uma considerável variação nessas medidas. Assim não há como afirmar quais cristais foram formados.

O estudo de Shu *et al.* foi feito através da técnica de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), técnica com funcionamento diferente ao SHTT. Esse estudo foi baseado pelo método isoconversional diferencial de Friedman e com objetivos similares ao deste trabalho. Neste trabalho realizado foi encontrada as energias de ativação do processo de cristalização das escórias, assim como também as temperaturas de cristalização nas mesmas taxas de resfriamento.

Analisando a Figura 5.3, pode-se perceber que a energia de ativação das escórias reduz (valor negativo) com o percentual de  $\text{Na}_2\text{O}$ , o que confirma os resultados deste trabalho. A amostra 1 apresentada, apresenta a menor energia de ativação das escórias estudadas, o que confirma o comportamento desta durante o resfriamento. A cristalização da escória CS\_11N ocorreu em temperaturas superiores em relação as outras, o que mostra uma menor energia para ocorrer o fenômeno.

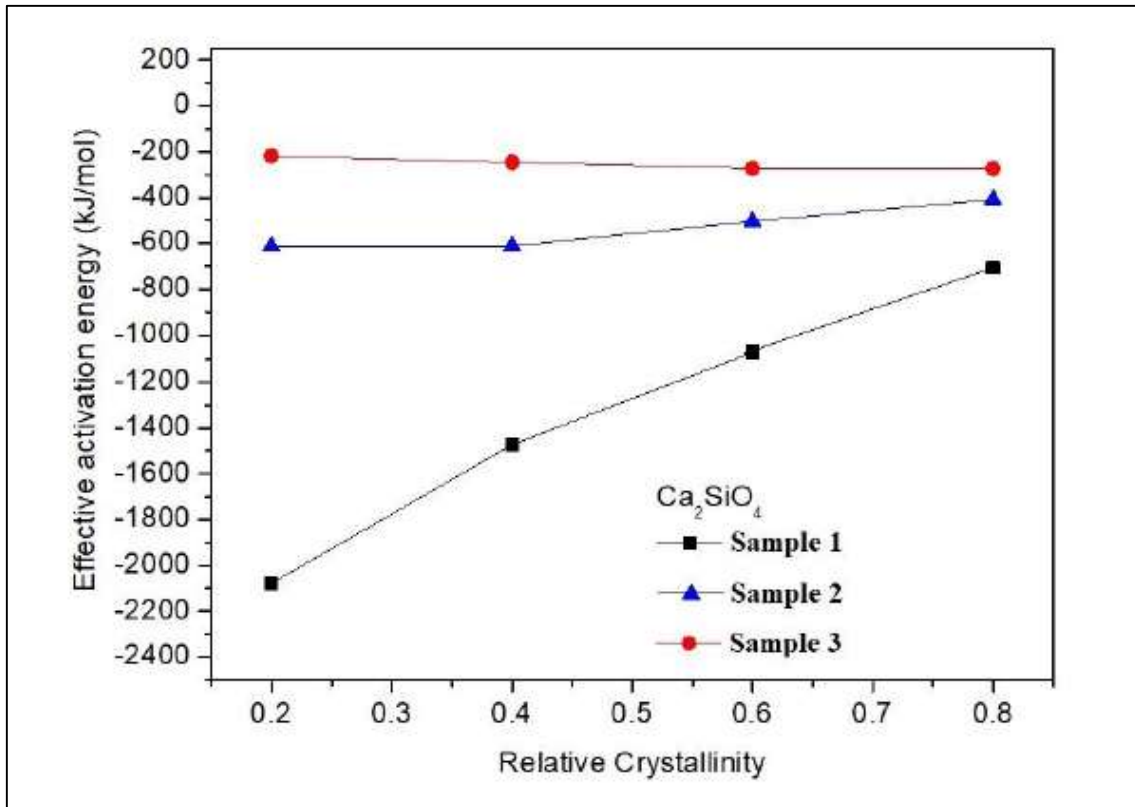


Figura 5. 3-Energia de ativação (Ea) do cristal  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  em função cristalização cristalinidade relativa. Fonte: SHU et al, 2020.

Apesar de ocorrer divergência nas temperaturas de cristalização, a sequência de cristalização das escórias confere com o trabalho de Shu *et al.* (2020). Essa variação pode ser explicada pela variação das composições químicas, já que são similares e não iguais, assim como também a técnica utilizada.

## 6. CONCLUSÕES

- Com o aumento do  $\text{Na}_2\text{O}$  em escórias sem flúor, o tempo incubação para ocorrer a cristalização, reduz, na ordem de segundos;
- Também é notado a maior tendência de cristalização e maiores temperaturas de cristalização, em taxas constantes de resfriamento;
- A ordem da cinética de cristalização, tanto em experimentos isotérmicos como não isotérmicos, foi:  $\text{CS}_{11\text{N}} > \text{CS}_{9\text{N}} > \text{CS}_{7\text{N}}$ ;
- A escória  $\text{CS}_{9\text{N}}$  apresentou morfologias: dendríticas ( $1200^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ ), equiaxial juntamente com colunar ( $1075^\circ\text{C} - 1025^\circ\text{C}$ ) e *cloud-like* (a partir de  $1000^\circ\text{C}$ );
- A escória  $\text{CS}_{7\text{N}}$  apresentou morfologias: dendríticas ( $1200^\circ\text{C} - 1175^\circ\text{C}$ ), equiaxial juntamente com colunar ( $1150^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ ) e *cloud-like* (a partir de  $1000^\circ\text{C}$ );
- Em experimentos não isotérmicos a maior temperatura de cristalização encontrada foi pela escória  $\text{CS}_{11\text{N}}$ ,  $1281^\circ\text{C}$  na taxa de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , e a menor temperatura foi pela escória  $\text{CS}_{9\text{N}}$ ,  $1051^\circ\text{C}$  na taxa de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
- A escória  $\text{CS}_{11\text{N}}$  apresentou maior cinética e maiores temperaturas de cristalização, sendo esta a mais recomendada para o uso e maiores investigações;
- Os resultados obtidos pela técnica SHTT se apresentam de acordo com o que é esperado pela literatura;
- A técnica SHTT pode ser usada para comparar e determinar propriedades de pós fluxantes sem flúor.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realização da técnica de DRX anteriormente a técnica de SHTT, para confirmação da estrutura completamente vítrea;
- Determinação da fase cristalina dos primeiros e últimos cristais formados por DRX;
- Estudo de viscosidade, tensão superficial e densidade das escórias;
- Realização de ensaios SHTT com pressão atmosférica para estudo da influência de atmosfera.

## 8. REFERÊNCIAS

- ALLIBERT, M. et al. **Slag Atlas**. Verlag Stahleisen. 2<sup>nd</sup> edition, 1995, Düsseldorf, Alemanha;
- BARCELLOS, V. K. **Análise da transferência de calor durante a solidificação de aços em moldes no lingotamento contínuo**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2007;
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and engineering – an introduction**. Wiley, 9<sup>th</sup> edition. 2014;
- COSTA, A. M. **Determinação do fator de contração para os aços peritéticos**. XXXXVII Seminário de Aciaria, ABM WEEK, 2016;
- COSTA, I. T. et al. **Physical properties characterization of a peritetic mold flux formed from the addition of calcitic marble residue in the commercial one**. Journal of Materials Research and Technology, V. 8(3), pp: 3297 – 3305, 2019;
- DE OLIVEIRA, L. J. S. **Comportamento dos aços peritéticos durante a solidificação no molde de lingotamento contínuo**. Dissertação de mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2009;
- ELAHIPANAH, Z. **Thermo-Physical Properties of Mould Flux Slags for Continuous Casting of Steel**. Tese de mestrado. Royal Institute of Technology – KTH, Suécia, 2012;
- FOX, A. B. **Development of fluoride-free fluxes for billet casting**. ISIJ International. Volume 45, n. 7, p. 1051 – 1058, 2005;
- GAO, J. et al. **The influence of Na<sub>2</sub>O on the solidification and crystallization behavior of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Mold flux**. Metallurgical and Materials transactions B. Volume 46B. 2015;
- HENRIQUE, G. E. **Relação entre parâmetros operacionais e trincas superficiais longitudinais em placas de aços peritéticos produzidas por lingotamento contínuo**. XXXXIII Seminário de Aciaria – Internacional. P. 481 – 490, 2012;
- KASHIWAYA, Y. **An investigation of the crystallization of a continuous casting mold slag using the Single Hot Thermocouple Technique**. ISIJ International. 38 (4): p: 1479-1486. 1998;



KLUG, J. **Crystallisation control for fluorine-free slags using the Single Hot Thermocouple Technique**. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e Technische Universität Bergakademie Freiberg. 2012;

KLUG, J. et al. **Crystallization kinetics of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slags**. Steel Research International. Volume 83, pp. 1186, 2012;

KROMHOUT, J. A. **Mould powders for high speed continuous casting of steel**. Tese de doutorado. Universidade Técnica de Delft, 2011;

LACHMANN, S. et al. **Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaF<sub>2</sub> on the solidification of mould slags and the heat transfer through slag films**. VIII International conference on molten slags, fluxes and salts. Santiago, p. 1101. 2009;

LI, J. et al. **A kinetics study of the effect of Na<sub>2</sub>O on the crystallization behaviour of mold fluxes for casting medium carbon steel**. ISIJ International. Volume 52, pp. 2220-2225, 2012;

LOUHENKILPI, S. **Treatise on Process Metallurgy. In: Chapter 1.8 Continuous Casting of Steel**. Volume 3, 2014, Elsevier, p. 373 – 434;

MILLS, K.C. **The performance and properties of mould fluxes**. VII International conference on molten slags fluxes and salts. The south african institute of mining and metallurgy. 2004;

MILLS, K. **Treatise on Process Metallurgy. In: Chapter 1.9 How mold fluxes work**. Volume 3, 2014, p. 435-475;

MILLS, K. C. **Structure and properties of slags used in the continuous casting of steel: part 2 specialist mould powders**. ISIJ International, vol. 56, pp. 14-23, 2016;

MILLS, K.C. **Performance and properties of mould fluxes**. Iron and Steelmaking. Volume 32, n. 1, p. 26-34, 2005;

MILLS. K.C, DÄCKER, C. **The casting powders book. In: Chapter 6 – Different types of mould powders**. Springer International Publishing. 2018, p. 194 - 239;

MOURÃO, M. B. et al. **Introdução à siderurgia**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Coleção Metalurgia e Materiais. V.2, 2007;

NAKADA, H, NAGATA, K. **Crystallization of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> slag as a candidate for fluorine free mold flux**. ISIJ International. Volume 46, pp.441, 2006;

PETERSON, E. I. **Mold flux crystallization and mold thermal behavior**. Tese de mestrado. Missouri University of Science and Technology. 2017;

PINEIRO, C.A. **Mould flux for continuous casting of steel, Part I**. Iron and Steelmaker. Outubro, 1994;

PINEIRO, C.A. **Mould flux for continuous casting of steel, Part III**. Iron and Steelmaker. Dezembro, 1994;

SEO, M.D. **Crystallization behaviours of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaF<sub>2</sub>-(LiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mold fluxes**. Metallurgical and Materials Transactions B. Volume 45. 2014;

SEO, M.D. **Non-isothermal melt crystallization of cuspidine in CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> based glasses**. Journal of non-crystalline solids. Volume 412, p. 58-65. 2015;

SEO, M.D et al. **Kinetics of isothermal melt crystallization in CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-Based mold fluxes**. Metallurgical and materials transactions B. Volume 46 B. 2015;

SILVA, D. R. **Análise termodinâmica da formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante o lingotamento contínuo através da interação química entre pós fluxantes sem flúor e uma liga de Fe líquido saturada com alumínio e oxigênio**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2010;

SHU, Q. et al. **Crystallization control for fluorine-free mold fluxes: effects of Na<sub>2</sub>O content on non-isothermal melt crystallization kinetics**. ISIJ International, 2020; aceito para publicação;

SRIDHAR, S. et al. **Break temperatures of mould fluxes and their relevance to continuous casting**. Iron and Steelmaking. Volume 27. No. 3, 2000;

SVENSSON, J. **Marangoni effect in SiO<sub>2</sub> during field-directed chemical vapour deposition growth of carbon nanotubes**. Physical Review B. 2006. 73.

TIADEN, J et al. **Phase field simulations of the peritectic solidification of Fe-C**. Journal of Crystal Growth, V. 198-199, pp. 1275-1280, 1999;

THOMAS, B.G. **Continuous Casting, the encyclopedia of materials: Science and Technology**. Volume 2. Elsevier Science LTD. Oxford, UK. 2001;

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of steelmaking.** The Institute of Materials. United Kingdom, 1996;

WANG, Z. et al. **Crystallization kinetics of CaO-SiO<sub>2</sub>(CaO/SiO<sub>2</sub>=1)-TiO<sub>2</sub>-10 mass% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glassy slag by differential thermal analysis.** ISIJ International. Volume 55, pp. 709, 2015;

WEN, G. et al. **Development of fluoride-free mold powders for peritectic steel slab casting.** ISIJ International. Volume 47, n. 8, pp.1117-1125, 2007;

WEN, G. **CCT and TTT diagrams to characterize crystallization behavior of mold fluxes.** Journal of iron and steel research, international. Volume 15(4), p. 32-37. 2008;

ZHANG, Z. et al. **Crystallization behaviour of F-free mold fluxes.** International journal of minerals, metallurgy and materials. Volume 18 (2), p. 150. 2011;

## ANEXO A

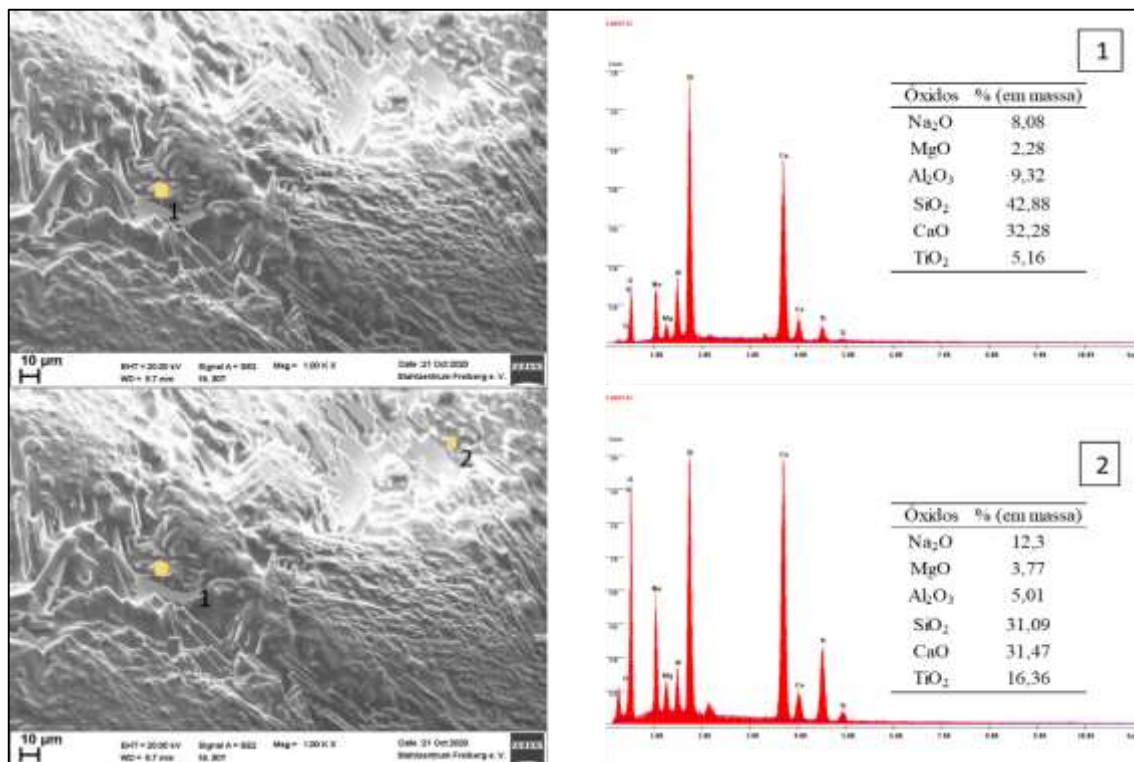


Figura A. 1 - Resultados de MEV e respectivas espectroscopias da escória CS\_11N resultado do ensaio CCT com taxa de 30°C/min;

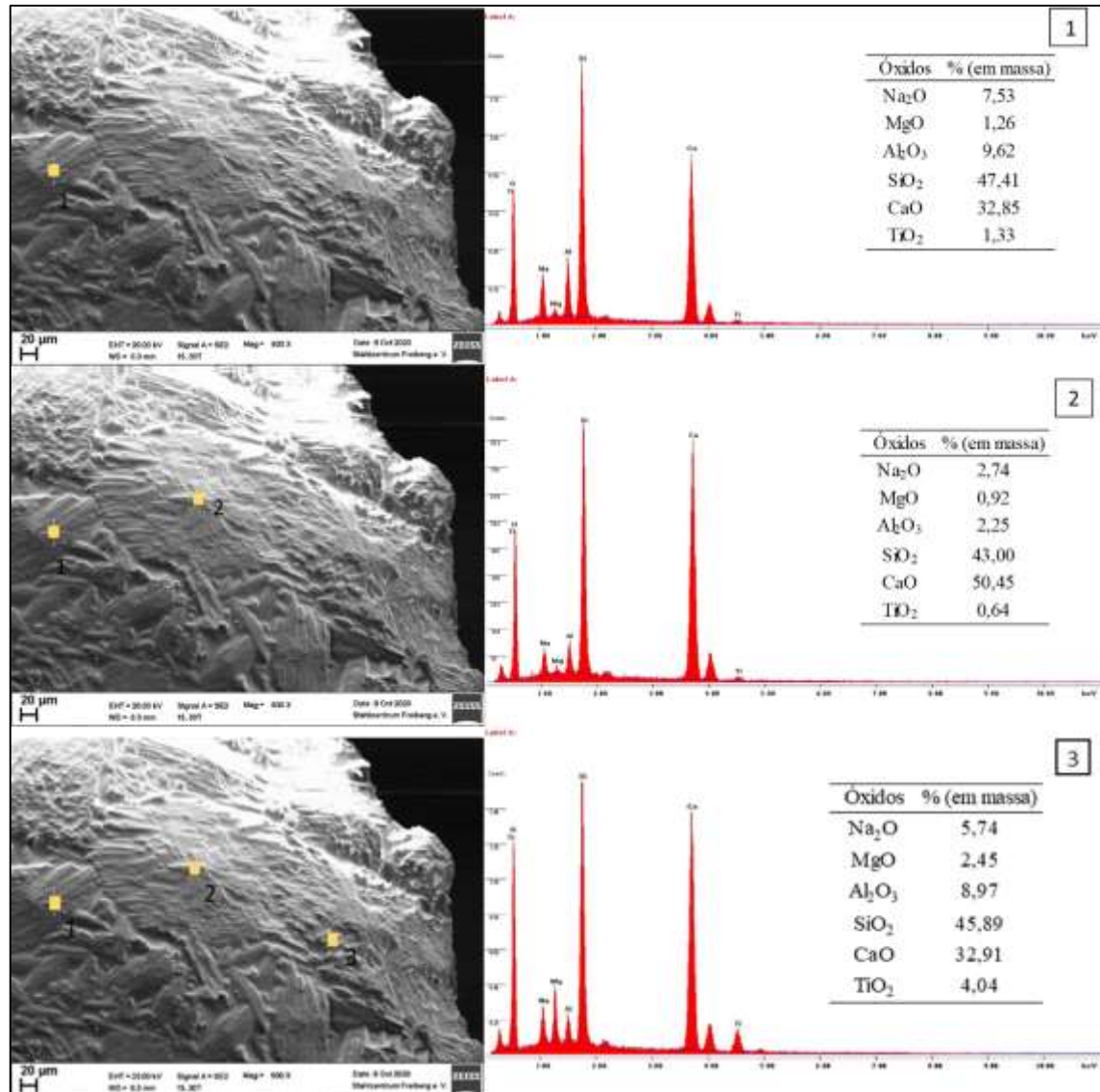


Figura A. 2 - Resultados de MEV e respectivas espectroscopias da escória CS\_9N resultado do ensaio CCT com taxa de 30°C/min;

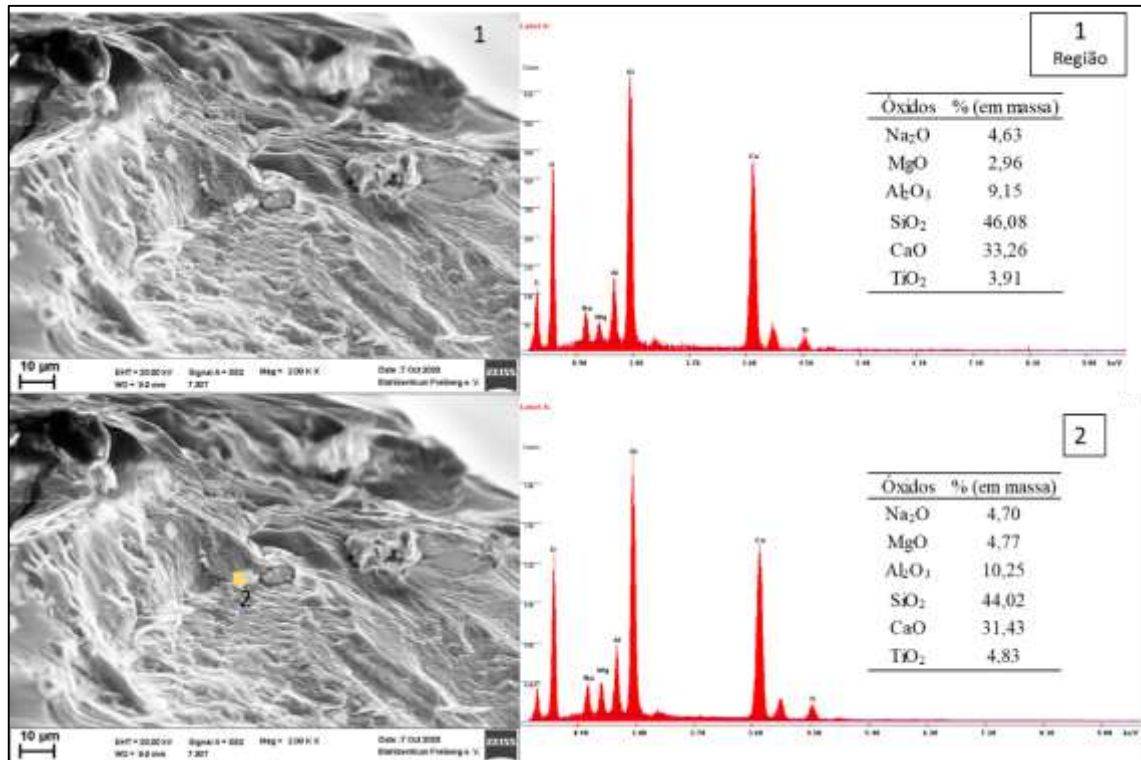


Figura A. 3 - Resultados de MEV e respectivas espectroscopias da escória CS\_7N resultado do ensaio CCT com taxa de 30°C/min;